研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

胶体与界面化学

Colloid and Interface Chemistry

陈宗淇　王光信　徐桂英　编



高等教育出版社

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

胶体与界面化学

Colloid and Interface Chemistry

陈宗淇　王光信　徐桂英　编

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

胶体与界面化学/陈宗淇等编. —北京:高等教育出版社,2001.9
研究生教学用书
ISBN 7-04-009926-8

Ⅰ. 胶… Ⅱ. 陈… Ⅲ. ①胶体-研究生-教材 ②表面化学-研究生-教材 Ⅳ. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 027287 号

责任编辑 朱 仁 **封面设计** 李卫青 **责任绘图** 黄建英
版式设计 史新薇 **责任校对** 王效珍 **责任印制** 张小强

胶体与界面化学
陈宗淇 王光信 徐桂英 编

出版发行	高等教育出版社		
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	**邮政编码**	100009
电 话	010-64054588	**传 真**	010-64014048
网 址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn		
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	北京市鑫鑫印刷厂		
开 本	787×960 1/16	**版 次**	2001年8月第1版
印 张	29	**印 次**	2001年8月第1次印刷
字 数	470 000	**定 价**	39.40 元

前　言

根据教育部研究生工作办公室[2000]11号文件通知精神,遴选100部作为本世纪各高校研究生用教科书,本书是其中之一。由我与戴闽光教授编写的《胶体化学》自1984年由高等教育出版社出版以来,距今已有十余年。近年来胶体化学已有很大发展,各方面都有不少变动。因此要作为能适应新形势要求的教材,必须对其内容体系进行较大修改,除保持原有特色删除某些次要内容外,注意增加近年来新的研究成果,特别是每章节后附有重要参考文献,便于读者查询和深入研究。

本书作为高等学校研究生教材,重点放在介绍胶体化学与界面化学的基本概念和基础理论,较系统地反映学科发展的概貌。由于受到篇幅的限制,不可能将界面化学的内容讲得太广、太深;另一方面胶体化学是实用性很强的学科,而本书又不可能联系太多的实际应用。对此近年来国内已出版了一些很有价值的著作,如由朱步瑶等编《界面化学基础》(化学工业出版社,1996)、顾惕人、马季铭等编的《表面化学》(科学出版社,1994)、侯万国等编的《应用胶体化学》(科学出版社,1998)和王果庭等编的《胶体与表面化学》(第二版)(化学工业出版社,1997年)等,会使读者获益匪浅。

本书在编写过程中,北京大学马季铭教授、朱步瑶教授,中科院江龙教授,南京大学傅献彩教授、华东师大陈邦林教授和武汉化工学院蒋子铎教授支持和热情鼓励。特别是傅献彩教授、江龙教授和陈邦林教授对修改大纲提出许多有益意见,并审阅全书,使作者颇受教益。在此对以上各位专家同行表示深切谢意和衷心感谢。

青岛化工学院的院系领导,对本书的工作极为关心,给予各方面的大力支持,才使本书能按期完成。还要感谢国家自然科学基金委员会十多年来的关心和资助,使我们有条件涉足胶体化学发展前沿。

本书由陈宗淇教授主持完成,王光信教授(第一、二、三、十章)和徐桂英教授(第六、七、九章)参加编写,最后由陈宗淇定稿。

由于教育部文件的下达到书稿完成不足五个月,未免有些仓促,错误

实所难免。敬请读者不吝赐教，以俾作者下次修订时改正。

当本书出版之时，正值我国著名化学家傅鹰教授诞生一百周年，权以此书作为纪念。

编　者

2001 年 2 月

于青岛

目　　录

绪　论

1. 胶体化学的发展[1]

“胶体”这个名词是英国化学家 T.Graham 于 1861 年提出的。他为了研究溶液中溶质分子的扩散速率，做了这样的实验：将一块羊皮纸缚在一个玻璃筒下端，筒内装着要研究的水溶液，并把筒浸于水中，经过一段时间后，测定水中溶质的浓度，求得了溶质透过羊皮纸的扩散速率。通过实验，他发现有些物质如无机盐、白糖等，可以透过羊皮纸，并且扩散速率是很快的；另一类物质如明胶、丹宁、蛋白质、氢氧化铝等，扩散速率缓慢，而且极难甚至不能透过羊皮纸。当溶剂蒸发时，前一类物质易成晶体析出，后一类物质则不成晶体，而成粘稠的胶状物质。根据这些现象，他把物质分成两类：前者叫类晶质（crystalloid），后者叫胶体（colloid）。“胶体”这名称是从希腊文：κολλα 而来。后来随着科学的发展，经过多次实验的证实，发现这样的分类并不合适。因为许多晶体物质在适当的介质中，也能制成具有胶体特征的体系。例如，把氯化钠分散在酒精中，就具有扩散缓慢、透不过半透膜等性质。因此，应当把胶体看成是在一定分散范围内物质存在的一种状态，而不是某一类物质固有的特性。所以，“胶体”这个名词的含义开始就不很确切，现在是指具有高度分散的分散体系。

20 世纪初，人们把胶体区分为两类：亲液胶体（lyophilic colloid）和憎液胶体（lyophobic colloid）。如蛋白质、明胶等容易与水形成胶体的溶液叫做亲液胶体，而那些本质上不溶于介质的物质，必须经过适当处理后，才可以将它分散在某种介质中的，叫做憎液胶体，例如金溶胶、硫化砷溶胶等等，都是典型的憎液胶体。

亲液胶体和憎液胶体有着本质上的区别。前者属于热力学稳定体系，后者是热力学不稳定体系。至于在扩散等性质上的相同，仅仅是表观上的类似，不能因此而混淆两者的本质区别。所以从 20 世纪 50 年代起，就开始把亲液胶体改称为大分子（又称高分子）溶液，把憎液胶体称为胶体分散体系或溶胶。

虽然高分子溶液与胶体分散体系颗粒有着相同的数量级，也具有高

分散性和组成不确定性，这就导致它们有许多共同的物理性质。特别是近年来发现高分子化合物能强烈影响胶体的稳定和絮凝以及流变性等，还可以与表面活性剂相互作用，开拓了新的应用领域，因此高分子溶液也应作为胶体化学重要内容之一。把胶体体系分为以下三大类比较确切。

(1) 分散体系，包括粗分散体系和胶体分散体系。由于体系有很高的表面自由能，是属于热力学不稳定体系。

(2) 大分子物质的真溶液。因为没有界面，体系无界面能存在，所以是热力学稳定体系，与上述分散体系不同，能自动形成大分子溶液。

(3) 缔合胶体，即胶体电解质。它也是热力学稳定体系。现在工业上用得很多的表面活性剂，就是属于缔合胶体。

2. 分散体系及其分类[2,3]

最简单的分散体系总是由两相组成，其中形成粒子的相称为分散相，是不连续相，分散粒子所处的介质称为分散介质，即连续相。分散的粒子愈小，则分散程度愈高，体系内的界面积也愈大，从热力学观点来看，此类体系也就愈不稳定。这表明粒子的大小，直接影响体系的物理化学性质。

通常以单位体积(或质量)物体的表面积来表示该物质分散程度，也称为比表面(或比面积)。如以 V 代表总体积(或以 m 代表总质量)，以 S 代表总表面积，以 S_0 代表比表面，则

$$S_0 = S/V$$

或

$$S_0 = S/m$$

对于一个立方体，若每边长为 l，其体积为 l^3，表面积为 $6l^2$，所以比表面是

$$S_0 = S/V = 6l^2/l^3 = 6/l$$

因此，l 愈短则 S_0 愈大。以一个 1 cm^3 的水的分割为例，由表 0-1 可以看出，分割得愈细，则总表面积愈大，表面能也就愈高。例如，边长为 0.001μm 的小粒子，总表面积已达 6 000 m^2，体系的表面能为 460 J，显然，这样大的表面能，必然会对体系的物理化学性质有着重要的影响。

表 0－1 立方体形的粒子在分割时表面大小的变化

边长 l/cm	分割后的立方体数	总表面积 S	比面积 S_0/cm^{-1}	0 ℃时水的单位体积表面能/J
1	1	6 cm^2	6	4.6×10^{-5}
1×10^{-1}	10^3	60 cm^2	6×10^1	4.6×10^{-4}
1×10^{-2}	10^6	600 cm^2	6×10^2	4.6×10^{-3}
1×10^{-3}	10^9	6000 cm^2	6×10^3	4.6×10^{-2}
1×10^{-4}(1 μm)	10^{12}	6 m^2	6×10^4	4.6×10^{-1}
1×10^{-5}(0.1 μm)	10^{15}	60 m^2	6×10^5	4.6×10^{-5}
1×10^{-6}(0.01 μm)	10^{18}	600 m^2	6×10^6	46
1×10^{-7}(1 nm)	10^{21}	6000 m^2	6×10^7	460

根据以上分析可知，分散程度的大小是表征分散体系特性的重要依据，所以通常可以按分散程度的不同把分散体系分成三类：粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系，如表 0－2 所示。

表 0－2 分散体系按分散相粒子的大小分类

类　型	颗粒大小	特　　性
粗分散体系	>0.1 μm (>1×10^{-7}m)	粒子不能通过滤纸，不扩散，不渗析，在显微镜下可以看见
胶体分散体系 （溶胶）	0.1 μm～1 nm (10^{-7}～10^{-9}m)	粒子能通过滤纸，扩散极慢，在普通显微镜下看不见，在超显微镜下可以看见
分子分散体系 （溶液）	<1 nm (<1×10^{-9}m)	粒子能通过滤纸，扩散很快，能渗析，在超显微镜下也看不见

这种分类法在讨论体系粒子大小时颇为方便，但对实际体系的状态的描述却比较含糊。同时，将真溶液作为分子分散体系来对待也是不很合理，因为它不存在界面，与交替分散体系有着本质上的差别。

分散体系也可以按分散相和分散介质的聚集状态的不同来分类，如表 0－3 所示。这种分类法所包括的范围很广，在这 8 大类中，有些体系在胶体化学范围内很少讨论，甚至不予研究。而研究得最多的是 4、5 两类中的乳状液和溶胶，这是两种最重要的类型。其中溶胶和悬浮体虽然都是固体分散在液体介质中，但两者粒子大小相差很悬殊，物理化学性质差别极大，因而需要分别讨论它们的性质。

表 0-3　分散体系的类型

类型	分散相	分散介质	名　称	实　例
1	液	气	气-液溶胶	雾
2	固	气	气-固溶胶	烟、尘
3	气	液	泡　沫	洗衣泡沫、灭火泡沫
4	液	液	乳状液	牛奶
5	固	液	溶胶、悬浮体	金溶胶、油漆、牙膏
6	气	固	凝胶(固态泡沫)	面包、泡沫塑料
7	液	固	凝胶(固态乳状液)	珍珠
8	固	固	凝胶(固态悬浮体)	合金、有色玻璃

3. 胶体化学的研究内容[5]

综上所述,胶体化学的研究内容包括三个方面:表面现象、分散体系和高分子溶液。

表面现象是研究各种不同界面的性质,随着分散度的增加,体系的比表面也相应增大,胶体的各种性质与比表面密切相关,所以对表面现象的研究就成为胶体化学的主要内容之一。通常所指的界面包括的范围很广,不仅是研究固-液(溶胶)界面性质,还要讨论固-气、气-液以及液-液的界面性质。对各种界面性质的研究,不仅是胶体化学理论的基本内容,也与其他学科的基础理论有关。例如,催化理论中的固体表面吸附,就需要掌握界面的性质的有关知识才能对催化过程作可靠的分析。

至于分散体系所涉及的范围更广了。在自然界和工业生产中常遇到一种物质或几种物质,分散在另一种物质中的分散体系,例如开采出的石油常含有成细滴状态分散的水,钻井用的泥浆是粘土分散在水中,奶油分散在水中成为牛奶,颜料分散在油中成为油漆或油墨等。这些分散体系的生成和破坏,以及它们的物理化学性质,都是胶体化学研究的内容。

虽然通常的分子分散体系,如空气、溶液等,不属于胶体化学范畴,但是有些物质的分子很大,虽然仍属于真溶液,但其分子大小已达到胶体分散体系的范围。例如,蛋白质、淀粉、纤维等高分子溶液,也是胶体化学的研究对象。由于高分子合成工业的发展,高分子溶液理论的内容愈来愈丰富。尤其是近年来分子生物学的发展,在研究蛋白质、核糖核酸等天然生物物质方面,借用了胶体化学的方法,取得了很大的成功。随着科学的不断深入发展,使得高分子溶液逐渐发展成为一个独立的学科分支。

4. 胶体化学的发展前景[4]

胶体化学是密切结合实际,并与其他学科息息相关的学科,它涉及的范围广,研究的内容丰富。从它的发展历程也可以看出,胶体化学的内容是在不断深入、面貌在不断更新,开拓的领域也愈来愈广。在自身的发展过程中,也增殖出一些新的学科,或丰富了其他学科的内容。可以预期,胶体化学将继续沿着这个方向发展。

促进胶体化学向前发展的主要因素,归纳为以下几个方面:

(1) 因为胶体化学是一门与实际应用密切结合的学科,现代工农业生产为胶体化学的发展提供了广阔的前景。可以预期,在工农业进一步发展中将会更广泛地运用胶体化学的基本原理和研究方法,特别是石油的开采和炼制,油漆、印染和选矿,甚至土壤改良和人工降雨等,都需要胶体化学的知识。而工农业生产实践中所提出来的问题,又进一步推动着胶体化学学科理论的发展。

(2) 现代科学仪器的发展为胶体化学的研究提供了新的手段。例如,近年来各种波谱研究,如红外、核磁共振(NMR)、电子自旋共振(ESR)、电子能谱、拉曼光谱以及穆斯堡尔谱等的发展,对吸附在固体表面上分子状态的本质,有了更深入的了解。又如使用激光光散射、超离心机技术研究蛋白质大分子的构型,也取得了惊人的成功。

近年来电脑的迅速发展,无疑给胶体化学发展提供了有利支持,不仅可以解决一些复杂数学难题,还可以模拟一些过程,例如吸附过程,胶粒的生长过程等。

(3) 近代化学和近代物理上的成就,进一步促进对胶体化学中某些理论问题的探讨。例如,以量子力学及固体物理为基础研究吸附和催化现象;用统计力学研究高分子溶液性质、高分子在固体表面上吸附以及聚沉过程;用示踪原子验证某些吸附动力学过程、两维膜的性质。在这些方面都已取得了良好的结果,开拓了胶体化学研究的新领域。

纳米材料的出现引导人类进入一个新技术领域,给人们生活改善带来不可估量的前景。它的发展是吸取了胶体制备和纯化方法,以致取得惊人成果。纳米技术发展也丰富和充实了胶体化学。

(4) 近十多年来,生物物理、生物化学和分子生物学的研究,取得了巨大的成就。众所周知,它们的发展是吸取了胶体化学的理论和方法的。同时,这些学科的发展,为胶体化学提供了更广阔的研究领域和视野,推

动了胶体化学的进一步发展。

参考文献

1. 陈宗淇，杨孔章．化学通报，1988，6．56

2. Paul C Hiemenz. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Second Edition. Marcel Dekker. INC. 1986，1～13

3. Shaw D J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Second Edition. Butterworths，1978，1～5

4. 周祖康，顾惕人，马季铭．胶体化学基础．第二版．北京：北京大学出版社，1991，1～6

5. 沈钟，王果庭．胶体与表面化学．第二版．北京：化学工业出版社，1997，1～6

第一章 液体界面性质

1.1 表面能与表面张力

1. 表面能与表面张力的含义

物质通常以气、液和固三种聚集态(也称相态)存在。当两种聚集态共存时,会出现气－液、气－固、液－液、液－固和固－固等五种相的界面。由于人们的眼睛看不见气相,因而过去将气－液和气－固两种界面称为表面。

相同的界面并不是简单的几何面,而是从一相到另一相的过渡层,约几个分子厚,所以也称界面层或界面相,与界面层相邻的两相称为体相。界面层的性质与相邻两个体相的性质不同,但与相邻两体相的性质有关。

界面层中的分子所处的环境与体相内部分子不同,如图1－1所示。对与液相内部的分子B,其他分子对它的吸引力都来自液体分子,各方向所受的力是对称的(如图中箭头所示),合力约为零。但是在表面上的分子A受到液体分子对它的向下吸引力和气相分子对它的向上吸引力的作用,周围分子对它各方向的吸引力是不对称的。液相分子对它的吸引力较大,而气相分子对它的吸引力要小得多,结果使表面分子受到指向液相内部的拉力。总起来看,表面层分子受到指向液相内部的吸引力,它有向液相内部迁移的趋势,所以液相表面积有自动缩小的倾向。从能量上来看,要将液相内部的分子移到表面,需要对它做功。这就说明,要使体系的表面积增加必然要增加它的能

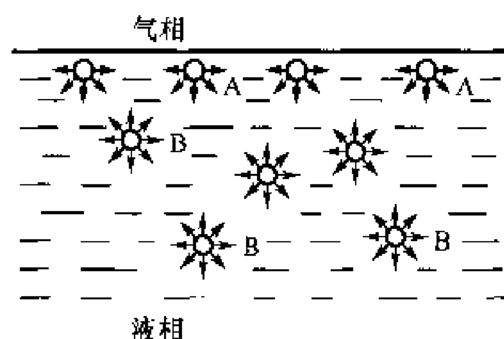


图1－1 分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意图

量,所以体系就比较不稳定。为了使体系处于稳定状态,其表面积总是要取可能的最小值,所以对一定体积的液滴来说,在不受外力的影响下,它的形状总是以取球形最稳定。

从热力学观点来看,对于纯液体,如果在恒温、恒压下,可逆地增加体系的表面积 dA,则环境必须耗费的功 W' 正比于表面积的增量。设比例常数为 σ,则

$$\delta W' = \sigma \mathrm{d}A \tag{1-1}$$

比例常数 σ 为表面能,单位为 $J \cdot m^{-2}$。

在可逆过程时,对于纯液体而且体系只有一种表面,其热力学函数的基本关系式为

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A \\ \mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A \\ \mathrm{d}F &= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A \\ \mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A \end{aligned} \tag{1-2}$$

式中,U、H、F 和 G 分别为体系的热力学能、焓、亥姆霍兹函数和吉布斯函数,p、V 和 T 分别为体系的压力、体积和温度。由以上四式可以得到液体表面能的定义为

$$\sigma \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p} \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \tag{1-3}$$

实际情况以恒温、恒压者为多,故常采用式(1-3)的第四个定义式。按此式,σ 为恒温、恒压下,可逆地变化(增大或减小)单位表面积所引起的体系吉布斯函数的变化。因此 σ 得名比表面吉布斯函数或比表面吉布斯自由能,简称为表面能,有时也用符号 G_S 表示。

对于只有一种表面的多组分体系,在可逆过程中有下列相应关系式:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A + \textstyle\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A + \textstyle\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}F &= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A + \textstyle\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A + \textstyle\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \end{aligned} \tag{1-4}$$

式中,σ 的定义是

$$\sigma \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_i} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n_i} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} \quad (1-5)$$

所以体系的表面能不但与温度、压力有关，而且随着体系中组分的改变而改变。

若体系中有多种组分和几种界面，则各种界面的 σ_i 常用的定义为

$$\sigma_i \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial G}{\partial A_i}\right)_{T,p,n_i,A_{j\neq i}} \quad (1-6)$$

此式的物理意义就是在恒温、恒压和恒组成下，可逆地改变第 i 种界面而其他界面不变时，体系吉布斯函数的变化量。

在恒温、恒压和恒组成的条件下，若有几种界面同时改变，则体系吉布斯函数的变化为

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_1}\right)dA_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial A_2}\right)dA_2 + \cdots = \sigma_1 dA_1 + \sigma_2 dA_2 + \cdots \quad (1-7)$$

若各种界面积的变化皆为单位面积时，则体系吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = \sum_i \sigma_i \quad (1-8)$$

式中，σ_i 前的正、负号随各种界面积的增加或减少而定。

当我们要扩大液体表面时，会感到有一种收缩力存在，例如，用Π形铂丝浸于液面下，然后垂直地从液面向上拉，如图 1－2，当铂丝从液体中拉出并高于原来液面时，液体的表面积就增加了。这时，液体表面有一种反抗拉力 F 而使液体表面收缩的力。物理学上定义，沿着液体表面，垂直作用于单位长度上的紧缩力叫作表面张力，也以 σ 表示。

如果用拉力 F 将铂丝提到高度为 h 的过程中，对体系所做的功是 $Fh = W'$，由于增加的表面积是 lh 的两倍，所以体系增加的表面能是 $2lh\sigma$。因此

$$Fh = 2lh\sigma$$

整理得

$$\sigma = F/2l \quad (1-9)$$

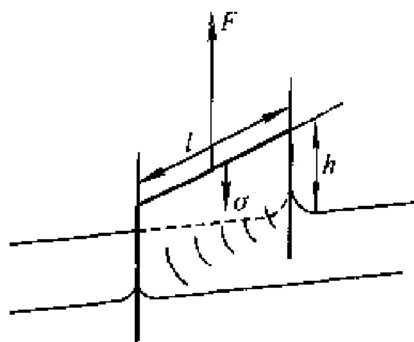


图 1－2　反抗扩大表面时的表面张力示意图

由上式可以看出，σ 既是表面能，

又是体现在作用线的单位长度上液体表面的收缩力，所以又称为表面张力，它的单位是 $N \cdot m^{-1}$。

表面能或表面张力的大小决定于相界面分子之间的作用力，也就是决定于两个体相的性质。它随着体相的组成、温度等的不同而异。表1－1列出几种常见体系的表面张力。

表1－1 20℃时液体的表面张力

液　体	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$	液　体	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$
水	72.75	乙醇	22.3
苯	28.88	正丁醇	27.5
醋酸	27.6	正己烷	18.4
丙酮	23.7	正辛烷	21.8
四氯化碳	26.8	汞	485

2. 温度和压力对液体表面张力的影响

实验结果表明，液体的表面张力随温度升高而下降，图1－3是四氯化碳的表面张力随温度的变化曲线。当温度升高接近临界温度 t_c 时，液－气界面逐渐消灭，表面张力趋于零。

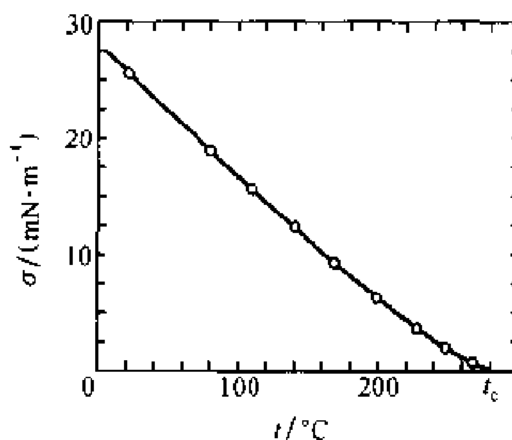


图1－3 四氯化碳的表面张力与温度的关系曲线

根据热力学关系式可得

$$(\partial S/\partial A)_{T,V} = -(\partial \sigma/\partial T)_{A,V}$$
$$(\partial S/\partial A)_{T,p} = -(\partial \sigma/\partial T)_{A,p} \tag{1-10}$$

对于多组分体系可得

$$(\partial S/\partial A)_{T,V,n_i} = -(\partial \sigma/\partial T)_{A,V,n_i}$$
$$(\partial S/\partial A)_{T,p,n_i} = -(\partial \sigma/\partial T)_{A,p,n_i} \tag{1-11}$$

由 σ 的定义和式(1－10)可得

$$\sigma = (\partial F/\partial A)_{T,V} = (\partial U/\partial A)_{T,V} - T(\partial S/\partial A)_{T,V}$$
$$\sigma = (\partial U/\partial A)_{T,V} + T(\partial \sigma/\partial T)_{A,V} \tag{1-12}$$

或

$$(\partial U/\partial A)_{T,V}=\sigma-T(\partial\sigma/\partial T)_{A,V} \tag{1-13}$$

$$\begin{aligned}\sigma&=(\partial G/\partial A)_{T,p}=(\partial H/\partial A)_{T,p}-T(\partial S/\partial A)_{T,p}\\ \sigma&=(\partial H/\partial A)_{T,p}+T(\partial\sigma/\partial T)_{A,p}\end{aligned} \tag{1-14}$$

或

$$(\partial H/\partial A)_{T,p}=\sigma-T(\partial\sigma/\partial T)_{A,p} \tag{1-15}$$

上式中$(\partial U/\partial A)_{T,V}$和$(\partial H/\partial A)_{T,p}$是指定条件下，改变单位表面积时体系的热力学能和焓的相应变化；$(\partial\sigma/\partial T)_{A,V}$和$(\partial\sigma/\partial T)_{A,p}$是相应的条件时，表面张力的温度系数。已知在恒温下可逆地增加体系的表面积，则环境所做的表面功为$\delta W'=\sigma\mathrm{d}A$，伴生的热效应为$\delta Q=T\sigma S$。所以由式(1－12)和式(1－15)知，$T(\partial\sigma/\partial T)_{A,V}$和$T(\partial\sigma/\partial T)_{A,p}$就是在恒温条件下，可逆地增加单位面积时体系所吸收的热。因此式(1－13)～(1－15)表明：恒温、恒压下改变单位表面积时，体系的焓变为环境向体系所做的表面功及在保持体系恒温而从环境吸入的热量。实验也表明$-T(\partial\sigma/\partial T)_{A,V}$是正值，也就是说表面张力的温度系数应是负值。这意味着在绝热过程中，如果表面积增大，体系的温度将要下降，这与实验结果是一致的。

至于表面张力与温度的关系，目前还没有满意的方程来描述，只有一些经验方程。根据实验结果已经知道，非缔合性液体的表面张力与温度的关系基本上是线性的，而且可以用下式表示：

$$\sigma_T=\sigma_0[1-K(T-T_0)] \tag{1-16}$$

式中，σ_T和σ_0分别为T和T_0时相应的表面张力，K为表面张力的温度系数。

当温度升高到临界温度时，液、气两相界面将消失，这时表面张力为零。Eötvös根据这一事实，应用对应状态定律导出下列方程式：

$$\sigma V_\mathrm{m}^{2/3}=k(T_\mathrm{c}-T) \tag{1-17}$$

式中，V_m为液体的摩尔体积，T_c为临界温度，k为常数。式(1－17)对非缔合性液体比较适合，对于非极性液体，k值约为$2.2\times10^{-7}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$。

Ramsay和Shields认为，实际上在略低于临界温度时，液－气界面就

已经消失。因此，要将 T_c 改为(T_c - 6.0)，因而在式(1 - 17)的基础上提出了下列修正公式：

$$\sigma V_{m}^{2/3} = k(T_c - T - 6.0) \tag{1-18}$$

此式比较常用于描述表面张力与温度的关系。

此外，Guggenheim 根据实验结果，总结出如下关系式：

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \tag{1-19}$$

对于有机液体 n 为 11/9，对于液态金属，n 接近与 1。[1]

总之，温度对液体或溶液表面张力的影响是不可忽视的，因此在测定液体或溶液的表面张力时，要保持较好的恒温条件。

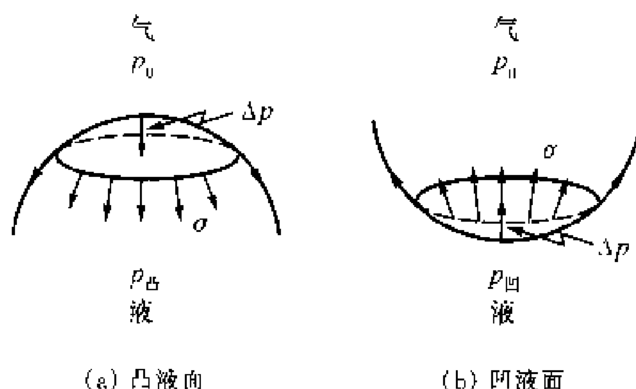
从理论上可以导出$(\partial\sigma/\partial p)_{T,A} = (\partial V/\partial A)_{T,p}$。根据此关系式应可考察压力对液体表面张力的影响。但实际上$(\partial V/\partial A)_{T,p}$不易测定，且测定$(\partial\sigma/\partial p)_{T,A}$也难以实现，因为体系的压力主要通过液体的蒸气压和空气(或惰性气体)的压力来控制。在一定温度下液体的蒸气压不变，因此只能改变空气或惰性气体的压力。但是空气或惰性气体都会溶于液体，并为液面所吸附；而且随着压力的不同，溶解度和吸附量都会改变。这样，所测的表面张力的变化包括了溶解、吸附、压力等因素的综合影响。因此，难于定量地讨论压力对液体表面张力的影响了。

1.2 弯曲液体表面的现象

1. 弯曲液体表面下的附加压力

通常我们遇到大面积的水面总是平坦的。但是一些小面积液面，如毛细管中的液面、沙子或粘土之间的毛细缝液面，以及气泡、水珠上的液面，这些都是曲面。液体曲面下的压力与平面下的压力不同。由于液体的表面张力总是力图收缩液体体积。对于凸液面，如图 1 - 4(a)所示，由于表面张力的方向是切于表面并垂直于作用线上，σ 向着缩小表面的方向，使得液体表面产生向着液体内部的附加压力 Δp。附加压力为液面内、外压力之差，即

$$\Delta p = p_{内} - p_{外}$$



(a) 凸液面　　(b) 凹液面

图 1-4 弯曲液面下的附加压力示意图

如果气相压力为 p_0，凸形液面下的压力为 $p_凸$，则有 $p_凸$ 是附加压力和气相压力之和 $p_凸 = p_0 + \Delta p$，即 $\Delta p = p_凸 - p_0$ 且 $\Delta p > 0$。凹液面内的压力与凸形液面正好相反，如图 1-4(b)所示，$\Delta p = p_凹 - p_0$。由于液面内的压力有使凹面变成平面的趋势，液面下的压力 $p_凹$ 小于气相压力，因此对于凹液面，附加压力应当是负值，即 $\Delta p < 0$。

如果是平液面，由于表面张力沿着平面作用，表面收缩力向四方伸开并相互抵消，所以附加压力为零。

2. Laplace 方程

如图 1-5 所示，在任意弯曲液面上取一小块长方形曲面 $ABCD$，其面积为 xy。在曲面上任意选两个互相垂直的截面，它们的交线为曲面上 O 点的法线，两个截面割于曲面上的两条曲线的曲率半径，分别为 R_1 和 R_2。当曲面取得足够小时，两个曲率半径倒数之和 $1/R_1 + 1/R_2$[①] 总是恒定的。如果令曲面 $ABCD$ 沿着法线方向移动 $dz = OO'$ 距离，曲面移到 $A'B'C'D'$，其面积扩大为 $(x + dx)(y + dy)$。所以移动后曲面面积的增量为

① 几何学已经证明，通过任意曲面上的一点 O，作两个互相垂直的正交截面，它们的交线为曲面 O 点的法线，对于 O 点任意一对正交截面割于曲面上的两条曲线的曲率半径为 R_1 和 R_2。它们的倒数和都是相同的值即 $1/R_1 + 1/R_2 =$ 常数。

$$\Delta A=(x+dx)(y+dy)-xy=xdy+ydx$$

由于面积增加，体系得到的表面功为

$$W'=\sigma(xdy+ydx)$$

因为曲面两边存在附加压力 Δp，所以当曲面位移 dz 时，相应地环境要做的体积功为

$$W=\Delta p\cdot xydz \qquad (1-20)$$

当体系达到平衡时，上述的表面功和体积功必然相等，即

$$\sigma(xdy+ydx)=\Delta p\cdot xydz$$

由图 1－5 可以看出，比较两个相似三角形得

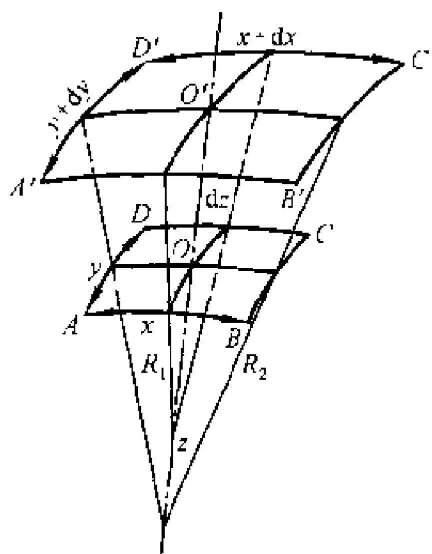


图 1－5 任意弯曲面的液面扩大时所做功的分析

$$\frac{x+dx}{R_1+dz}=\frac{x}{R_1}\text{或 } dx=\frac{x}{R_1}dz$$

$$\frac{y+dy}{R_2+dz}=\frac{y}{R_2}\text{或 } dy=\frac{y}{R_2}dz$$

将 dx、dy 与 dz 的关系式代入式(1－20)得

$$\Delta p=\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \qquad (1-21)$$

式(1－21)就是 Laplace 方程。这是适用于任意曲面的一般公式，它表示了附加压力与表面张力成正比、与曲率半径成反比，即曲率半径越小，附加压力越大。

如果曲面是球面的一部分，则曲面各处的曲率半径都相等，即 $R_1=R_2=R$，因此 Laplace 方程就可以写成：

$$\Delta p=2\sigma/R \qquad (1-22)$$

如果曲面是圆柱状，那么曲面上一个曲率半径是圆的半径 R，另一个曲率半径是∞，所以 Laplace 方程可以写成：

$$\Delta p=\sigma/R \qquad (1-23)$$

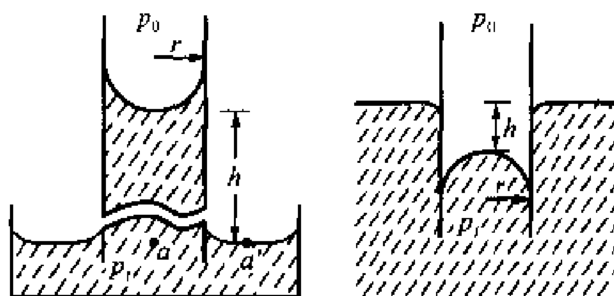
如果是气相中的气泡，如肥皂泡一样，这时由于泡有两个气－液界面，而且这两个球形界面的半径基本相等，所以气泡内外的压差为

$$\Delta p = 4\sigma / R \tag{1-24}$$

这表明，一个肥皂泡的泡内压力比外压大，因此吹出肥皂泡后，若不堵住吹管口，泡就很快缩小，直至缩成液滴。

3．毛细现象

由于附加压力而引起毛细管内液面与管外液面有高度差的现象称为毛细现象。如图 1－6(a)所示，当毛细管壁能被液体很好地润湿时，毛细管内液面就呈现凹面。因为凹液面的附加压力 $\Delta p<0$，所以凹液面内的压力 $p_凹$ 比大气压 p_0 小，其压差为 $\Delta p = 2\sigma / r$。这里的 r 是凹液面的曲率半径，为负值。若液面为球面，则 r 也是毛细管的半径。所以要保持管内、外液体在同一水平上，即 a 和 a' 两处的压力相等，毛细管内的液柱必然要上升 h 的高度，使 $p_0 = p_i + \Delta\rho \cdot gh$。因此毛细管上升的高度与附加压力成正比，即



(a) 毛细管上升　　　(b) 毛细管下降

图 1－6　毛细现象

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = \Delta\rho \cdot gh \tag{1-25}$$

式中，$\Delta\rho$ 是界面两边的液相和气相的密度差，g 是重力加速度。

同样可以理解，当液体不能润湿毛细管壁时，管内液面就呈现凸形半球面。因为凸液面内的压力比液面上方气相的压力大，所以管内液柱反而下降，如图 1－6(b)所示。下降的深度 h 也与附加压力成正比，同样服

从式(1－25)。移项得

$$\frac{2\sigma}{\Delta\rho\cdot g}=rh=A^2 \qquad (1-26)$$

式中,A 为毛细管常数。

以上讨论的两种情况都属于液面与管壁形成的接触角 $\theta=0°$ 和 $\theta=180°$ 的极限条件,而通常遇到的往往是液面与管壁形成一定接触角 θ 的情况。如图 1－7 所示,如果这时液面仍然是圆球面的一部分,而且液面的曲率半径为 $R=R_1=R_2$,由于 $r/R=\cos\theta$,所以式(1－26)可以写成:

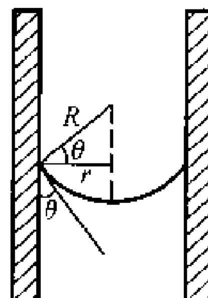


图 1－7 毛细管半径与曲率半径的关系

$$\Delta p=\frac{2\sigma\cos\theta}{r} \qquad (1-27)$$

相应地毛细管上升或下降公式应为

$$\Delta\rho\cdot gh=\frac{2\sigma\cos\theta}{r} \qquad (1-28)$$

实际上,毛细管内的液面不可能都是球面的一部分,而是以毛细管中心轴为旋转轴的旋转曲面。因此,要对毛细管上升高度进行精确的计算,还必须考虑弯曲面与球面的偏离。比较精确的处理方法需考虑曲面上的任意点(x,y)的两个相应曲率半径 R_1 和 R_2 随 x,y 的坐标而改变。设

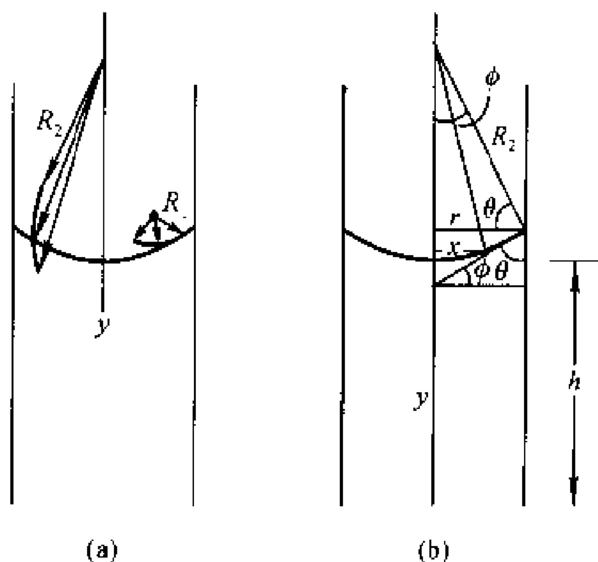


图 1－8 任意通过 y 轴的平面与毛细管壁弯曲面的剖面图

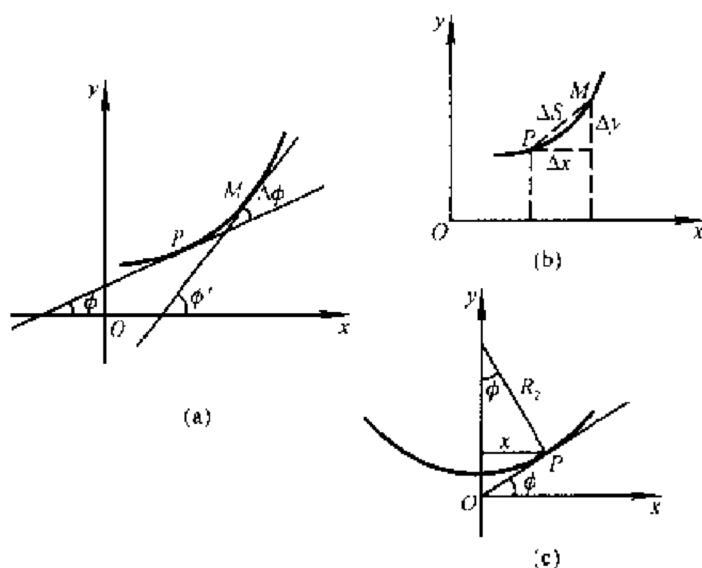
毛细管截面是个圆，则弯曲面的旋转剖面图如图 1 · 8 所示。任意一点的曲率半径 R_1 的摆动面就在纸面上。y 轴选在毛细管的中心轴，它表示在弯曲面上任意点对管外水平面的高度坐标；x 轴垂直于 y 轴，它表示在弯曲面上任意点与毛细管中心轴距离的坐标。从解析几何可知，曲面上任意点的两个曲率半径 R_1 和 R_2 可表示为①

$$\frac{1}{R_1}=\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}}$$

---

① 若毛细管弯曲面上任意点 $P(x,y)$，它的两个相互垂直的曲率半径分别为 R_1 和 R_2。设 R_2 的面垂直于纸面，R_1 的面平行于纸面，与弯曲面相交的方程式是 $y=f(x)$，如图(a)中的 PM 曲线。在 P 点附近取一点 M，令弧长 $\overset{\frown}{PM}=\Delta S$。$P$ 点和 M 点的切线倾角分别为 ϕ 和 ϕ'，所以切线转角为 $\Delta\phi=\phi'-\phi$。

根据曲率定义 $K=1/R_1=\lim(\Delta\phi/\Delta S)=\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}S$，如图(b)所示。



(a)

(b)

(c)

$$\overset{\frown}{PM}=\Delta S=[(\Delta x)^2+(\Delta y)^2]^{1/2}$$

当 $\Delta x\to 0$ 时，$\Delta S/\Delta x=\mathrm{d}S/\mathrm{d}x$，$\Delta y/\Delta x=\mathrm{d}y/\mathrm{d}x$。因此 $\mathrm{d}S=[1+(\mathrm{d}y/\mathrm{d}x)^2]^{1/2}\mathrm{d}x$，由于 $\tan\phi=y'=\mathrm{d}y/\mathrm{d}x$，故 $\phi=\tan^{-1}y'$，$\mathrm{d}\phi=\{1/[1+(y')^2]\}\mathrm{d}y'$，而 $\mathrm{d}y'=y''\mathrm{d}x$，所以 $\mathrm{d}\phi=\{y''/[1+(y')^2]\}\mathrm{d}x$。因此在曲线 $y=f(x)$ 上 P 点的曲率为

$$K=\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}S}=\frac{y''}{[1+(y')^2][1+(y')^2]^{1/2}}=\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}}=\frac{1}{R_1}$$

如图(c)所示，垂直于纸面摆动的曲率半径 R_2 是弯曲面上 P 点的法线与毛细管中心轴线交点的线段。

$\sin\phi=x/R_2$，$1/R_2=\sin\phi/x$，因为 $\sin\phi=\tan\phi/[1+(\tan^2\phi)]^{1/2}=y'/[1+(y')^2]^{1/2}$，

所以 $1/R_2=y''/\{x[1+(y')^2]^{1/2}\}$

$$\frac{1}{R_2}=\frac{y'}{x\left[1+(y')^2\right]^{1/2}} \tag{1-29}$$

式中，$y'=\mathrm{d}y/\mathrm{d}x$；$y''=\mathrm{d}^2y/\mathrm{d}x^2$ 由式(1－26)可以得到表示任意弯曲面的毛细管上升公式为

$$\Delta p=\Delta\rho\cdot gh=\sigma\left\{\frac{y''}{[1+(y')^2]^{3/2}}+\frac{y'}{x[1+(y')^2]^{1/2}}\right\}$$

为了方便，令 $y'=P$、$y''=P\mathrm{d}P/\mathrm{d}y$，将毛细管常数定义式(1－26)代入上式，并以 y 代 h 得

$$\frac{2y}{A^2}=\frac{\Delta\rho\cdot gy}{\sigma}=\frac{P\mathrm{d}P/\mathrm{d}y}{(1+p^2)^{3/2}}+\frac{P}{x(1-P^2)^{1/2}} \tag{1-30}$$

由于毛细管液柱的重量为

$$W=\Delta\rho\cdot g2\pi\int_0^r xy\mathrm{d}x$$

将式(1－30)代入上式，消去 y 并进行积分得

$$W=2\pi\sigma\int_0^r\left[\frac{x\mathrm{d}P}{(1+p^2)^{3/2}}+\frac{P\mathrm{d}x}{(1+P^2)^{1/2}}\right]$$

在方括号内的两项就是 $xP/(1+P^2)^{1/2}$的全微分，所以积分的结果是

$$W=2\pi\sigma\left[\frac{xP}{(1+P^2)^{1/2}}\right]_{x=0,P=0}^{x=r,P=\tan\phi}=2\pi\sigma\left[\frac{r\tan\phi}{(1+\tan^2\phi)^{1/2}}\right]$$

$$W=2\pi r\sigma\sin\phi \tag{1-31}$$

由图 1－8(b)可见，若 $x=r$ 时，$P=\tan\phi$。由于 $\phi=90°-\theta$，$\sin\phi=\cos\theta$，所以

$$W=2\pi r\sigma\cos\theta \tag{1-32}$$

此式表明，毛细管内液柱重量是由表面张力垂直分力 $\sigma\cos\theta$ 和毛细管周长 $2\pi r$ 的乘积的力所支持的，只要得到正确的液柱重量就能得到表面张力 σ。

式(1－32)虽然是精确公式，但毛细管内液柱的重量无法从实验测得；而通常所能测定的仅仅是从毛细管弯曲面底到毛细管外水平液面的高度 h。而 h 和 W 之间的关系目前还无法精确求解，所得到的也仅仅是

近似解，而且还要通过十分繁琐的数学处理。这里只介绍一种比较简便的、由 Lord Rayleigh 提出的级数展开式：

$$\frac{2\sigma}{\Delta\rho g}=A^2=r\left[h+\frac{r}{3}-0.1288\frac{r^2}{h}+0.1312\frac{r^3}{h^2}+\cdots\right] \quad (1-33)$$

式中，右边第一项是毛细管常数定义项；第二项是考虑半球弯曲面部分的液体重量，以后各项是对弯曲面偏离球面的校正。

4．液体蒸气压与表面曲率的关系

通常说在一定温度下气、液达到平衡时，液体的蒸气压有一定值，这指的是液面呈平面的情况。如果液面是呈弯曲面，那么由于液面两边的压力不同，达到平衡时，体系的化学势必然与液面为平面时的情况不一样。结果造成微小液滴的蒸气压要比平面液面的蒸气压大。根据热力学液－气平衡的条件 $\mu_l=\mu_g$。所以在一定温度下，体系从平面液－气平衡状态，变成液滴的液－气平衡状态，这就要求 $d\mu_l=d\mu_g$，所以

$$\widetilde{V}_l dp = RT d\ln p_{g-l} \quad (1-34)$$

式中，$\widetilde{V}_l$ 为液体的摩尔体积，p 为液体内所受的压力，p_{g-l} 为气相中与液体平衡的蒸气分压。

设液面为平面时，液体内所受压力为 p_x（与外压相等），而气相中平衡的蒸气分压为 p_0，即正常蒸气压。当外压不变，把液体分散成半径为 a 的微小液滴时，液滴内所受的压力变为 p_i，此时与液滴平衡的蒸气分压为 p_a。这就确定了式(1－34)的积分上下限，即

$$\int_{p_x}^{p_i}\widetilde{V}_l dp=\int_{p_0}^{p_a}RT d\ln p_{g-l}$$

积分得

$$\widetilde{V}_l(p_i-p_x)=RT\ln\frac{p_a}{p_0} \quad (1-35)$$

(p_i-p_x) 就是液滴曲面内外压力差，用式(1－22)代入可以得到(这里用半径 a 代式(1－22)中的 R)：

$$\widetilde{V}_l\frac{2\sigma}{a}=RT\ln\frac{p_a}{p_0}$$

或

$$\frac{2\sigma}{a}\cdot\frac{M}{\rho}=RT\ln\frac{p_a}{p_0} \qquad (1-36)$$

式中,M,ρ 分别为液体的相对分子质量和密度。式(1－36)就是 Kelvin 方程,它表明液滴越小,与之相平衡的蒸气压越大。当液滴半径 $a\to\infty$ 时,液体的蒸气压从 $p_a\to p_0$,表 1－2 列出了不同半径水滴的相对蒸气压变化。因此当没有灰尘存在时,水蒸气虽然超过了正常的饱和蒸气压 p_0,水蒸气很难凝结成水滴,而可能形成很高的过饱和水蒸气压。如果这时撒入凝结核心,可使蒸气迅速凝结为水。人工降雨就是根据这原理进行的。

表 1－2　水滴半径与相对蒸气压的关系

a/cm	p_a/p_0
10^{-4}	1.001
10^{-5}	1.011
10^{-6}	1.111
10^{-7}	2.95

当液体在玻璃毛细管中形成凹曲面时,如图 1－7 所示,情况正好相反,与液体相平衡的蒸分压 p_r 要比正常的蒸气压 p_0 小。由式(1－35),因为 $p_x>p_t$,所以相应的表示为

$$\widetilde{V}_l(p_r-p_t)=RT\ln\frac{p_0}{p_r}$$

再用式(1－27)代入,就得到凹液面的 Kelvin 方程:

$$\widetilde{V}_l\frac{2\sigma}{r}\cos\theta=RT\ln\frac{p_0}{p_r} \qquad (1-37)$$

式中,r 是毛细管的半径。如果液体能很好地润湿毛细管,这时 $\theta\approx0°$,$\cos\theta\approx1$。液体在毛细管中的弯月面可以看成是半球面,因此,液体弯月面的曲率半径等于毛细管的半径,即 $R=r$。根据式(1－37)可以知道,毛细管越细,相应平衡的液体蒸气压越低,所以毛细管凝聚现象,往往在蒸气压小于正常饱和蒸气压 p_0 时就能发生。

5. 溶解度与表面曲率的关系

与上述理论相似，当油滴分散在水中形成乳状液时，油在水中的溶解度，将随油滴的半径减少而增加。因为当体系到达平衡时，油在油相与油在水溶液中的化学势相等。令 μ_{o-o}为油在油相内的化学势，μ_{o-w}为油在水中的化学势，即

$$\mu_{o-o} = \mu_{o-w}$$

面

$$d\mu_{o-o} = d\mu_{o-w}$$

所以

$$\tilde{V}_o dp = RT\ln s \tag{1-38}$$

式中，$\tilde{V}_o$为油的摩尔体积，s 表示油在水中的溶解度。当油水界面为平面时，液体内所受的压力为外压 p_r，油在水中的溶解度为 s_o；在外压不变时，将油分散成半径为 a 的油滴，此时油滴内所受的压力为 p_l，油在水中的溶解度为 s_a，以此作为积分的上、下限，对式(1-38)进行积分，再将式(1-22)代入，可得

$$\tilde{V}_o \frac{2\sigma}{a} = RT\ln\frac{s_a}{s_o} \tag{1-39}$$

式中，σ 为油水界面张力。

同样可以求得固体的颗粒大小，与它在水中溶解度的关系式。显然，颗粒越小，溶解度越大。

$$\tilde{V}_s \frac{2\sigma}{a} = RT\ln\frac{s_a}{s_s} \tag{1-40}$$

式中，$\tilde{V}_s$ 为固体的摩尔体积，σ 为固－液界面能，s_s、s_a分别为大块固体和微小颗粒在水中的溶解度。

1.3　表面张力的测定

测定表面张力的方法有很多种，这里只介绍几种常用又简便的方法。

1. 毛细管上升法

毛细管上升法是测定表面张力最准确的一种方法。这种方法研究得最早,在理论上和实验上都比较成熟而严密。因此,后来发展的其他方法虽然具有不少优点,但是目前还一直用毛细管上升法测定的表面张力数据作为标准。

测定用的毛细管要求采用透明干净的玻璃毛细管,其内管横截面要求是圆形的,管径大小要均匀。用测高仪所测定的液柱上升的高度是毛细管弯曲面底到管外的水平液面的高度差 h。根据式(1-28),可测得液体的表面张力对于能完全润湿毛细管壁的液体,$\cos\theta=1$,由于 θ 不易测准,所以这种方法只能测定能完全润湿毛细管的液体(即 $\theta\approx0$)。

2. 滴体积法(或滴重法)[2]

图 1-9 中的内管是用一支吸量管吹制成,管端磨平并垂直地安装在套管内。将套管置于恒温槽中,保持一定温度,用读数显微镜测准管端外直径 $2r$。当液体自管中滴出时,可以从液体滴出的体积和读数求得每滴液体的体积 V(或称量滴出液体的重量,而得到每滴液体的重量)。平衡时,液体的表面张力 σ 乘以管口外周界长 $2\pi r$ 应等于液滴重 $\Delta\rho\cdot Vg$,即

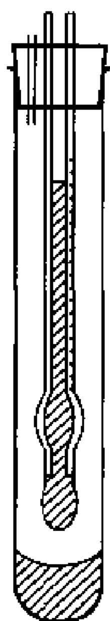


图 1-9　滴体积法的装置

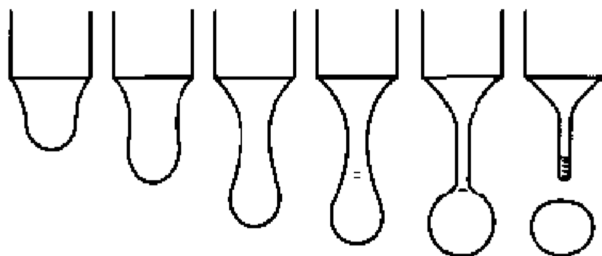


图 1-10　液滴滴落时的快速照相图

$$2\pi r\sigma = \Delta\rho \cdot Vg \qquad (1-41)$$

式中,$\Delta\rho$ 为液体密度与空气密度之差,g 为重力加速度。实验证明,式(1-41)只适用于理想情况。图1-10是液滴滴落时的实际情况,这是一个液滴滴落时的高速拍摄的连续照片示意图,说明滴落的液滴仅仅是平衡悬滴的一部分,而且滴落的液滴不垂直于管端平面。因此实际计算时,必须对式(1-41)加以校正。

以 $f(V/r^3)$ 表示校正因子,与 V/r^3 有关,因此式(1-41)应改成:

$$\Delta\rho \cdot Vg = 2\pi r f(V/r^3)$$

或

$$\sigma = \frac{\Delta\rho \cdot Vg}{2\pi r f(V/r^3)} = \frac{\Delta\rho \cdot Vg}{r}F \qquad (1-42)$$

式中,$F = 1/[2\pi f(V/r^3)]$。表1-3列出校正因子 F 的数值。校正因子表值是用不同半径的滴液管,对水和苯进行滴体积的测定,并以毛细管上升法测定的表面张力作为标准值,计算得到的。

表1-3　滴重法的校正因子 F 值*

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
5000	0.172	2.637	0.26224	0.168	0.2550
250	0.198	2.3414	0.26350	0.771	0.2534
58.1	0.215	2.0929	0.26452	0.729	0.2517
24.6	0.2256	1.8839	0.26522	0.692	0.2499
17.7	0.2305	1.7062	0.26562	0.658	0.2482
13.28	0.23522	1.5545	0.26566	0.626	0.2464
10.29	0.23976	1.4235	0.26544	0.597	0.2445
8.190	0.24398	1.3096	0.26495	0.570	0.2430
6.662	0.24786	1.2109	0.26407	0.541	0.2430
5.522	0.25135	1.124	0.2632	0.512	0.2441
4.653	0.25419	1.048	0.2617	0.483	0.2460
3.975	0.25661	0.980	0.2602	0.455	0.2491
3.433	0.25874	0.912	0.5885	0.428	0.2526
2.995	0.26065	0.865	0.2570	0.403	0.2559

* V/r^3 在2.637~1.2109之间时,校正项的实验误差在0.1%以内。在10.29~0.865之间为0.2%以内。

根据实验测得的 r、V 数据计算出 V/r^3 的值,并由表1-3查得 F 值。然后用式(1-42)就可以计算得到表面张力。

3. 挂环法(也称 Du Nouy 法)

通常用铂丝制成圆形挂环,将它挂在扭力秤或链式天平上并使环平面与液面恰好完全平行接触,然后测定挂环与液面脱离时的最大拉力 F,如图 1-11。设拉起来的液体呈圆柱形,拉力就等于柱中液体重量(mg)。m 表示拉起的液体质量,g 表示重力加速度。若环的内半径为 R',r 是环丝的半径,所以环的外半径为 $R'+2r$。R 是环的平均半径,即 $R=R'+r$。则

$$F = mg = 2\pi R'\sigma + 2\pi(2r+R')\sigma = 4\pi(R'+r)\sigma$$

因为

$$F = W_{总} - W_{环}$$

式中,$W_{总}$ 为挂环脱离液面时的最大拉力,它扣去环的重量 $W_{环}$ 后,就是拉环拉起的液体重量 mg,所以

$$4\pi R\sigma = W_{总} - W_{环}$$

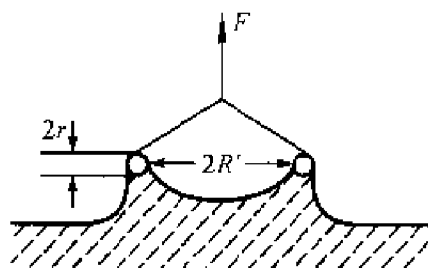


图 1-11　挂环法示意图

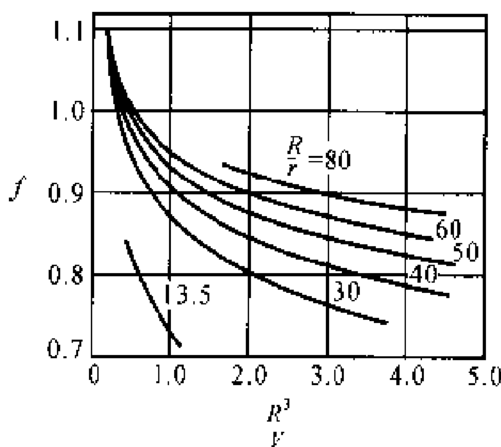


图 1-12　挂环法的校正因子曲线图

实际上,上式并不代表真实情况,所拉起的液体并不是圆柱形,而是如图 1-11 所示。因而在实际使用时,必须乘上一个校正因子。通过实验总结出的有校正因子的计算表面张力的经验公式为:[4]

$$\sigma = \frac{\Delta W}{4\pi R}\cdot f\left(\frac{R^3}{V},\frac{R}{r}\right) \tag{1-43}$$

式中，$\Delta W = W_{总} - W_{环}$，校正因子是(R^3/V)和(R/r)的函数，V是挂环拉起的液体体积，可以由$mg = V\rho g$求得，校正因子可以从图1－12中查到。如要获得更精确的校正数据，可查有关资料[1,3]。

4．最大压力气泡法[5]

本方法的装置简图如图1－13。令毛细管管口与被测液体的表面接触，然后从A瓶放水抽气，随着毛细管内、外压差逐渐增大，毛细管口的气泡慢慢长大，泡的曲率半径开始时从大变小，经过一个最小值后又逐渐变大，如图1－14所示。假设在这个过程中，气泡的表面是球面的一部分，那么，当它的半径等于毛细管的内半径时，如图1－14(b)的情况，气泡表面恰好是半球面，这时半径达到最小值，而泡内压力达到最大值，并可以由U形压力计的压差h测得。所以，根据泡内最大的附加压力Δp_{max}和毛细管的内半径r，就可以计算表面张力：

$$\Delta p_{max} = \rho gh = 2\sigma/r \qquad (1-44)$$

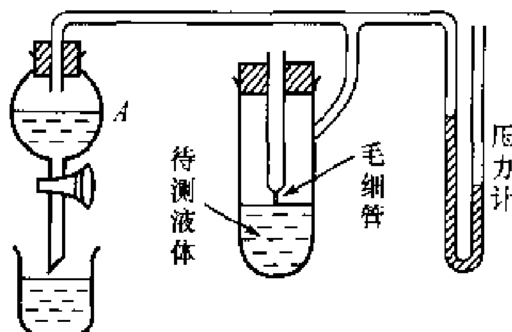


图1－13 最大压力气泡法装置图

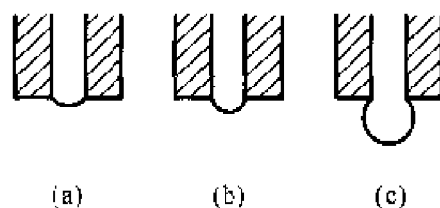


图1－14 气泡的形成过程

式中，ρ是U型压力计中液体密度。根据以上所述，要求液体能很好地润湿毛细管，保证气泡能从内管形成，才能用毛细管内半径计算表面张力。

本方法与接触角无关，而且装置简单，测定迅速。同时由于是动态法，气－液界面不断更新，表面活性的杂质影响比较小，所以适用于测定纯液体或洁净的、溶质分子质量比较小的溶液的表面张力。

式(1－44)只适用于气泡是半球面的情况，但实际上所形成的气泡不完全是球形，因此要准确测定表面张力时，也要经过校正。校正原理与毛细管上升法相似。通常采用内径比较小的毛细管，可以不必进行复杂的

校正计算。如果要得到精确校正过的数据,可参阅有关文献[6,7]。

5. 挂片法

挂片法是一种比较简单,又不需要校正的方法。测定时只要在扭力秤或链式天平上挂一块薄片来代替挂环,如图 1-15 所示。薄片可以采用铂片、云母片或显微镜玻片。有两种测定方式。

一种是和挂环法一样,使薄片恰好与被测液面相接触,然后测定薄片与液面拉脱的最大拉力。所以

$$\Delta W = W_{总} - W_{环} = 2l\sigma$$

或

$$\sigma = \frac{\Delta W}{2l} \qquad (1-45)$$

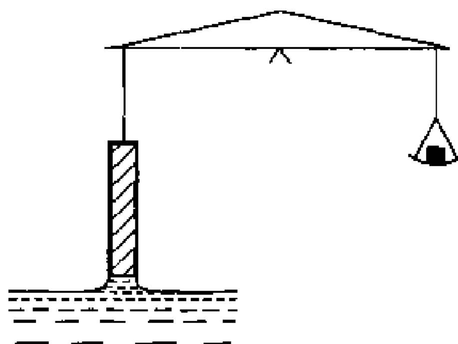


图 1-15　挂片法示意图

设 l 和 d 分别为薄片的片宽和片厚,当 $l \gg d$,则片与液体接触的周长为 $2(l+d) \approx 2l$,$W_{总}$ 为薄片与液面拉脱的最大拉力,$W_{环}$ 为薄片重。

另一种测定方法称为静态法。测定时,先在秤上调节好与薄片相平衡的质量。然后将液面逐渐升高,当液面恰好与挂着的薄片相接触时,所增加的质量就等于作用在片与液体接触周界上的表面张力。所以表面张力同样可用式(1-45)计算。实验测定表明,用本方法测定表面张力可准确至 0.1%以内,同时无须校正。但是,挂片法要求液体能很好地润湿薄片,即液体与薄片的接触角为零,否则式(1-45)要改为

$$\Delta W = 2l\sigma\cos\theta \qquad (1-46)$$

可是准确测定接触角是不容易的,所以严格地说,当液体与薄片有一定接触角时,就不能采用这个方法来测定表面张力[8]。通常为了保证液体能很好地润湿薄片,用细砂纸将薄片打毛。如果要测定油的表面张力,可以将云母片在煤气灯焰上熏上一层灯黑,就能使油很好地润湿薄片。

这里介绍的五种方法各有优缺点,视实验条件和测定要求来选用。通常不需要准确测定一种溶液的表面张力,而只要知道随着浓度变化或其他因素的影响,溶液的表面张力的变化。因此,往往选用一种已知表面张力的液体作为标准,先求出上述任意一种方法的仪器常数,然后再测定

所求液体作为标准,先求出上述任意一种方法的仪器常数,然后再测定所求液体的表面张力。

1.4 表面热力学

1. Gibbs 表面热力学

由两种不完全互溶的液体所组成的体系,在到达平衡时,体系内含有 α、β 两个体相和一个 σ 界面层。该界面实际上是从一个体相过渡到另一个体相的区间,所以有一定厚度,它不只有一两个分子的厚度。在 α、β 两个体相内它们各自的性质都是均匀的,面界面层内沿着垂直于界面的方向,它的组成和性质都是不均匀的。既不同于 α 相,也不同于 β 相,这一过渡层,称为表面相。

为了简便,将这界面层当作是平面的,而且在两个体相之间,选择两个平面 AA' 及 BB',设自 AA' 平面到 BB' 平面间的 σ 界面层的组成和性质,都是随着垂直于界面的方向而改变着。如图 1-16 所示。

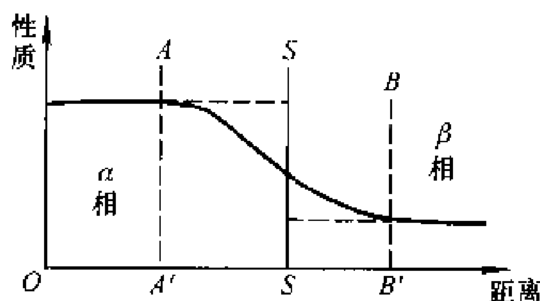


图 1-16 表面层示意图

最早 Gibbs 认为:α、β 两个体相间是一个无厚度的几何分界面,即图 1-16 中的 SS 平面。根据广延量的性质,体系的内能(又称热力学能)、热焓、吉布斯函数、熵、物质的量等,是由两个体相和表面相三个相应物理量的总和。若用 α、β、σ 作为上标,分别表明 α、β 两个体相和 σ 表面相的相应物理量,那么

$$U = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^{\sigma} \qquad G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^{\sigma}$$

$$H = H^{\alpha} + H^{\beta} + H^{\sigma} \qquad S = S^{\alpha} + S^{\beta} + S^{\sigma} \tag{1-47}$$
$$F = F^{\alpha} + F^{\beta} + F^{\sigma} \qquad n = n^{\alpha} + n^{\beta} + n^{\sigma}$$

根据 Gibbs 规定，$V^{\sigma} = 0$，因此体系的体积 V 只由两个体相组成，即体积为

$$V = V^{\alpha} + V^{\beta}$$

虽然假设表面相没有体积，但是仍假设有 U^{σ}、G^{σ}、S^{σ}、n^{σ} 等物理量，它们具有"过剩量"的意义。因此根据热力学基本公式(1-4)，体系的 U、H、F、G 的增量分别为

$$\begin{aligned} dU &= dU^{\alpha} + dU^{\beta} + dU^{\sigma} \\ &= TdS^{\alpha} - pdV^{\alpha} + \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} + TdS^{\beta} - pdV^{\beta} \\ &\quad + \sum_i \mu_i dn_i^{\beta} + TdS^{\sigma} + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{\sigma} \end{aligned} \tag{1-48a}$$

$$\begin{aligned} dH &= dH^{\alpha} + dH^{\beta} + dH^{\sigma} \\ &= TdS^{\alpha} + V^{\alpha}dp + \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} + TdS^{\beta} + V^{\beta}dp \\ &\quad + \sum_i \mu_i dn_i^{\beta} + TdS^{\sigma} + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{\sigma} \end{aligned} \tag{1-48b}$$

$$\begin{aligned} dF &= dF^{\alpha} + dF^{\beta} + dF^{\sigma} \\ &= -S^{\alpha}dT - pdV^{\alpha} + \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} - S^{\beta}dT - pdV^{\beta} \\ &\quad + \sum_i \mu_i dn_i^{\beta} - S^{\sigma}dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{\sigma} \end{aligned} \tag{1-48c}$$

$$\begin{aligned} dG &= dG^{\alpha} + dG^{\beta} + dG^{\sigma} \\ &= -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dp + \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} - S^{\beta}dT + V^{\beta}dp \\ &\quad + \sum_i \mu_i dn_i^{\beta} - S^{\sigma}dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{\sigma} \end{aligned} \tag{1-48d}$$

式中，A 为几何分界面的面积。

平衡时，体系各相间达到热平衡、机械平衡和化学平衡，所以各相的温度、压力、化学势均相等。因此，体系的内涵性质物理量不必表明相的符号。显然，式(1-48)的各式表明了在表面相中有下列关系式：

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}U^\sigma &= T\mathrm{d}S^\sigma + \sigma\mathrm{d}A + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^\sigma \\
\mathrm{d}H^\sigma &= T\mathrm{d}S^\sigma + \sigma\mathrm{d}A + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^\sigma \\
\mathrm{d}F^\sigma &= -S^\sigma\mathrm{d}T + \sigma\mathrm{d}A + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^\sigma \\
\mathrm{d}G^\sigma &= -S^\sigma\mathrm{d}T + \sigma\mathrm{d}A + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^\sigma
\end{aligned}
\qquad (1-49)
$$

根据 Gibbs 的规定 $V^\sigma = 0$,从以上各式可导致如下结果:

$$\mathrm{d}U^\sigma = \mathrm{d}H^\sigma \qquad \mathrm{d}F^\sigma \quad \mathrm{d}G^\sigma$$

因此,在恒温、恒压和恒组成的条件下,将式(1-49)的各式积分,就可以得到:

$$
\begin{aligned}
U^\sigma &= H^\sigma = TS^\sigma + \sigma A + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^\sigma \\
F^\sigma &= G^\sigma = \sigma A + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i^\sigma
\end{aligned}
\qquad (1-50)
$$

将式(1-50)微分后并与(1-49)式比较,就可以得到表面相的 Gibbs - Duhem 公式:

$$S^\sigma \mathrm{d}T + A\mathrm{d}\sigma + \sum_i n_i^\sigma \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (1-51)$$

用 A 除式(1-51)得

$$\mathrm{d}\sigma = -\underline{S}^\sigma \mathrm{d}T - \sum_i \Gamma_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (1-52)$$

式中,$\underline{S}^\sigma = S^\sigma/A$,$\Gamma_i = n_i^\sigma/A$。它们是单位表面的"过剩量"。式(1-52)是一个重要的表面热力学公式,虽然这些无厚度的表面物理量比较抽象,但它们的热力学关系还是严格的。而且有它的实际应用价值,在研究溶液表面吸附中起着重要的作用。

2. 表面"过剩量"的含义

以表面浓度为例,介绍 Gibbs 表面"过剩量"的定义,如图 1-17(a)所示,它表示了表面层组分的浓度变化情况。

设组分 i 在 α、β 体相中的浓度,分别为 c_i^α、c_i^β,两个体相若以 Gibbs 几何界面分割开,则体系中组分 i 的总物质的量为 $c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta$。但是实际上表面相组分 i 的浓度不同,而且浓度是不均匀的,所以体系中组分 i

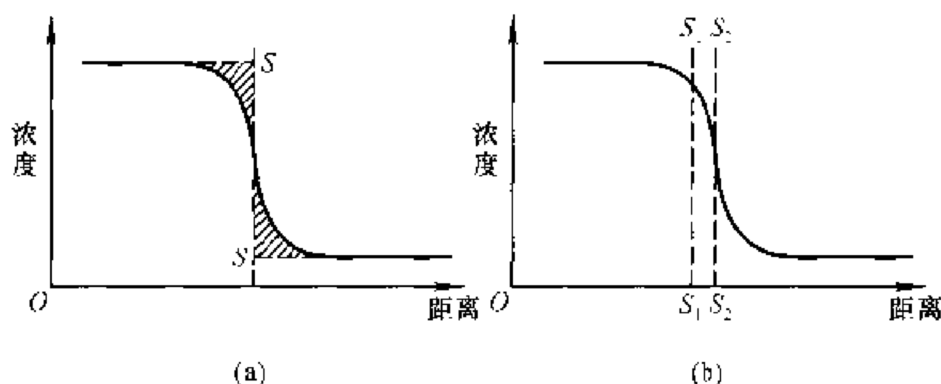


图 1-17　Gibbs 几何分界面的选定

真实的总物质的量 n_i 与 $c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta$ 不同，若它们的物质的量之差以 n_i^σ 表示，则

$$n_i^\sigma = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \tag{1-53}$$

式中，n_i^σ 称为组分 i 的表面"过剩量"，单位面积上组分 i 的"过剩量"为 $\Gamma_i = n_i^\sigma / A$。

显然，Gibbs 几何界面选在不同位置上，如图 1-17(b)中的 S_1 或 S_2 位置，表面"过剩量"和表面浓度，将具有不同值。这是因为几何界面位置不同，V^α、V^β 都改变了，$(c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta)$ 也随之而改变。为了解决这个问题，Gibbs 规定将几何界面选在如图 1-17(a)中的位置上，使两块斜影区的面积相等，这样可使组分 i 的表面"过剩量"(或称表面浓度)等于零。在溶液中，往往根据这一规定，将几何分界面选在溶剂的表面浓度为零的地方来相对地规定溶质的浓度，如图 1-18 所示。图中的虚线 2，表示如表面活性剂这类物质的浓度变化，它们在溶液表面相的浓度，往往比在溶液里的浓度要大。虚线 3 表示如电解质这类溶质，它们在表面相中的浓度比在溶液中小。而以实线表示的 1 是像水这样的溶剂的浓度变化。按照 Gibbs 规定，将 SS 几何面选在如图中的位置上，使 $\Gamma_{溶质1} = 0$，因而 $\Gamma_{溶质2} > 0$。反之，如果某一溶质在表面相中的浓度比在体相中的小。因而 $\Gamma_{溶质3} <$

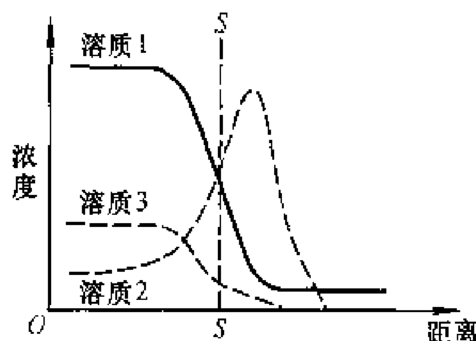


图 1-18　各组分浓度的分布

0,即该组分的表面"过剩量"或表面浓度将是负值。

3. Gibbs 吸附公式

为了方便,讨论常见的只有一种界面的双组分体系。在恒温时,根据式(1-52)可以得到:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \tag{1-54}$$

根据表面"过剩量"的定义,Γ_1 和 Γ_2 是与一个选定的 Gibbs 几何界面位置相关的,而原则上可以选择几何界面的位置使 $\Gamma_1 = 0$。通常选择溶剂为组分 1。因此式(1-54)就变为

$$\Gamma_2^{(1)} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_T \tag{1-55}$$

式中,$\Gamma_2^{(1)}$ 表示相对于 $\Gamma_1 = 0$ 时,组分 2 的表面浓度,这意味着选定了 SS 几何界面,使溶剂的表面浓度等于零的情况下,溶质的相对表面浓度。又因

$$d\mu_2 = RT d\ln a_2 \tag{1-56}$$

式中,a_2 为组分 2 在溶液中的活度。将式(1-56)代入式(1-55)可得到:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a_2}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2}\right)_T \tag{1-57a}$$

如果是理想溶液或浓度很稀时,就可以用浓度代替活度,那么上式可以写成:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2}\right)_T \tag{1-57b}$$

从式(1-57b)可以知道,如果 $(\partial\sigma/\partial c_2)_T$ 是负的,则 $\Gamma_2^{(1)}$ 就是正的,如图 1-19(a)是 25℃时,乙醇水溶液的表面张力与浓度的关系曲线。它们的表面张力随着溶液的浓度增加而降低,表明了乙醇在水溶液表面上的浓度比在溶液中大。这就是乙醇在水溶液表面上产生吸附的现象。如果 $(\partial\sigma/\partial c_2)_T$ 是正的,则 $\Gamma_2^{(1)}$ 就是负的,如图 1-19(b)是 20℃时氯化钠溶液的表面张力随着浓度增加而升高的关系曲线。这种情况正好与图(a)相反,氯化钠在溶液表面相中的浓度比在溶液中反而小,称为负吸附。

表面过剩量的概念,还可以通过图解加以明确。如图 1-20 所示。

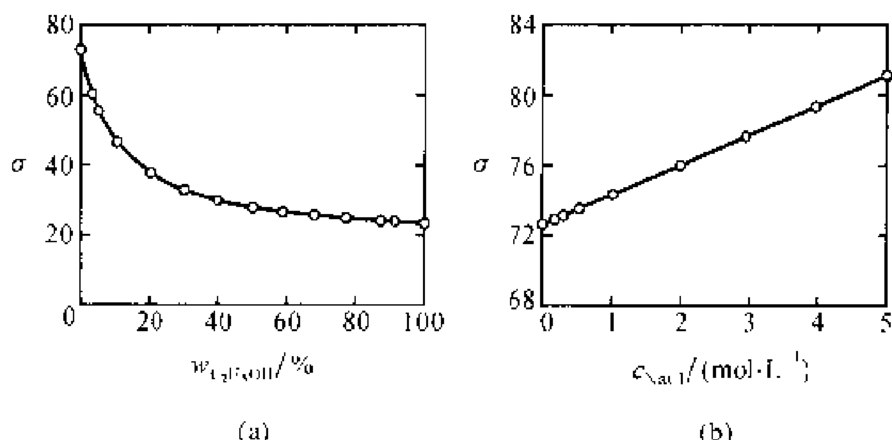


图 1-19　溶液的表面张力与浓度的关系

在 SS 几何界面两边实线斜影区的面积相等，表明水的表面过剩量等于零。即 $n^{\sigma}_{水}=0, \Gamma_{水}=0$。而画虚线的斜影区两边不相等，它们的差值表示相对水表面过剩量为零时，溶质的表面过剩量。也就是在单位表面上，令 $\Gamma_{水}=0$ 的基础上相对的溶质的表面浓度为 $\Gamma^{(水)}_{溶质}=0$。这就是通常将 Gibbs 吸附公式从式(1-54)变成式(1-55)或式(1-57)的规定根据，以及用于溶液表面吸附中计算溶质的表面浓度的 Gibbs 规定。

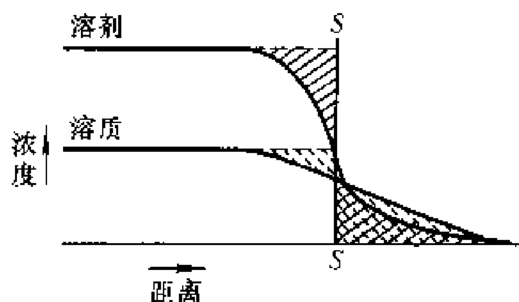


图 1-20　表面"过剩量"的示意图

从上面对 Gibbs 规定的分析可以知道，SS 几何界面的选定是抽象的。但只要通过式(1-54)规定 $\Gamma_1=0$，因而给定了另一组分的相对表面浓度 $\Gamma_2^{(1)}$ 的定义，其含义就比较具体了。

在早期有很长时间，只能通过测定 $(\partial\sigma/\partial c_2)_T$，运用式(1-57b)间接计算 $\Gamma_2^{(1)}$，而没有直接测定 $\Gamma_2^{(1)}$ 的方法。20 世纪 30 年代 McBain 等[9]设计了快速刮刀机。他们将多次刮下的表面层溶液收集在一起，测定表面层中的浓度，用这种方法可以得到溶质的表面过剩量作为实测值 $\Gamma_2^{(1)}$。将实测值与按 Gibbs 吸附等温式算出的计算值 $\Gamma_2^{(1)}$ 相比较，二者的相符程度使人们信服了 Gibbs 对界面的划分及由此而导出的结果。此后，Tajima[10]等用示踪原子法进一步验证了 Gibbs 法的正确性。

4. Guggenheim 的表面热力学处理

Guggenheim 考虑到 Gibbs 规定的无厚度的几何面，所带来的表面过剩量的概念很抽象，针对这一点，他提出了表面相具有一定厚度的概念来处理各种表面物理量。他认为表面相虽然很薄，但总有一定厚度。设其厚度为 τ，则表面相具有的体积为 $V_\sigma = A \cdot \tau$。这就是如图 1-16 中的 AA' 平面与 BB' 平面之间的表面层。在这种情况下，U_σ、H_σ、F_σ、G_σ、S_σ、n_σ 等表面热力学函数，与通常的热力学函数一样，不是几何界面上的"过剩量"，同样地，整个体系的各种广延性质的物理量，是 α、β 两个体相和一个 σ 表面相的相应的物理量的综合。形式上和式(1-47)一样，只是表面相的上标改为下标，以示区别。

$$
\begin{aligned}
&U = U^\alpha + U^\beta + U_\sigma \qquad && G = G^\alpha + G^\beta + G_\sigma \\
&H = H^\alpha + H^\beta + H_\sigma && S = S^\alpha + S^\beta + S_\sigma \\
&F = F^\alpha + F^\beta + F_\sigma && n = n^\alpha + n^\beta + n_\sigma
\end{aligned}
\tag{1-58}
$$

但是，式(1-47)即改为

$$V = V^\alpha + V^\beta + V_\sigma$$

因此，在表面相中，可逆过程的四个基本热力学关系式为

$$
\begin{aligned}
dU_\sigma &= TdS_\sigma - pdV_\sigma + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA \\
dH_\sigma &= TdS_\sigma + V_\sigma dp + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA \\
dF_\sigma &= -S_\sigma dT - pdV_\sigma + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA \\
dG_\sigma &= -S_\sigma dT + V_\sigma dp + \sum_i \mu_i dn_{i\sigma} + \sigma dA
\end{aligned}
\tag{1-59}
$$

在体系内涵性质的物理量不变的情况下，上面各式积分可以得到：

$$
\begin{aligned}
H_\sigma &= U_\sigma + pV_\sigma = TS_\sigma + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i \\
G_\sigma &= F_\sigma + pV_\sigma = \sigma A + \sum_i \mu_i n_i
\end{aligned}
\tag{1-60}
$$

用推导式(1-51)同样的方法，可求得表面相 Gibbs-Duhem 公式：

$$S_\sigma dT - V_\sigma dp + Ad\sigma + \sum_i n_{i\sigma} d\mu_i = 0 \tag{1-61}$$

上式除以表面积 A 可得

$$\mathrm{d}\sigma = -\underline{S_\sigma}\mathrm{d}T + \tau\mathrm{d}p - \sum_i \Gamma_{i\sigma}\cdot\mathrm{d}\mu_i \tag{1-62}$$

式中,$\tau = V_\sigma/A$ 是表面相厚度,$\underline{S_\sigma} = S_\sigma/A$ 和 $\Gamma_{i\sigma} = n_{i\sigma}/A$ 分别是具有一定厚度表面相中,单位面积的熵和组分 i 的物质的量。因为表面相有一定厚度,所以 $\Gamma_{i\sigma}$不可能有负值。

在 T、p 不变时,对于二组分溶液,上式变成与式(1-54)相似,应用 $x_1^\alpha\mathrm{d}\mu_1 + x_2^\alpha\mathrm{d}\mu_2 = 0$,代入式(1-62)可以得到:

$$-\mathrm{d}\sigma = \left(\Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}\right)\mathrm{d}\mu_2 \tag{1-63}$$

式中,x_1^α,x_2^α 分别表示溶液中组分 1、2 的摩尔分数。将式(1-63)与式(1-55)比较可得

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha} \tag{1-64}$$

式(1-64)说明式(1-63)右边括弧内的数量,就是相对于组分 1 的组分 2 在表面相的吸附量。而且可以证明$\left(\Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}\right)$与 AA'、BB'平面位置无关。式(1-64)还说明了 Gibbs 规定的 $\Gamma_2^{(1)}$ 的物理意义,所以通常仍可用 Gibbs 吸附公式来说明问题。

1.5　液体与固体的界面

1. 液体在固体表面上的润湿作用和接触角

在日常生活以及生产过程中,人们经常碰到许多润湿现象。例如施用农药时,要求药液在植物枝叶上吸附着并铺展,以期发挥最大的药效。涂刷涂料时,要求展成薄层又不脱落。此外,如润滑、矿物浮选、防水材料等等都存在润湿与不润湿的问题。

液体在固体表面上的润湿现象可分为沾湿、浸湿和铺展三种情况,现在分别讨论如下。

(1) 沾湿 这是将气-液界面与气-固界面，转变为液-固界面的过程，用图 1-21 来表示。从热力学观点着眼，当界面均为一个单位面积时，在恒温、恒压下，这个过程中体系吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = \sigma_{l-s} - \sigma_{g-s} - \sigma_{g-l} \tag{1-65}$$

式中，σ_{l-s}、σ_{g-s}、σ_{g-l} 分别表示液-固、气-固、气-液的界面张力。当体系吉布斯函数降低时，它向外所做的功为

$$-W_a = \sigma_{g-s} + \sigma_{g-l} - \sigma_{l-s} \tag{1-66}$$

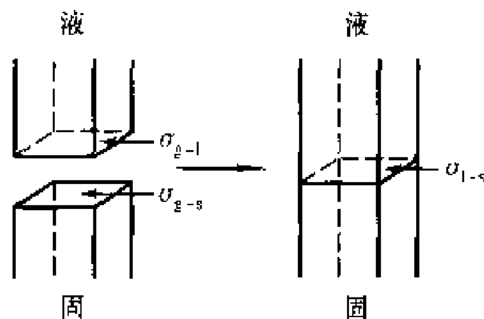


图 1-21 液体在固体上沾湿过程的示意图

$-W_a$ 称为粘附功。它是液、固粘附时，体系对外所做的最大功。显然，$-W_a$ 愈大，体系愈稳定，则液-固界面结合得愈牢。所以，$-W_a \geqslant 0$ 是液体沾湿固体的条件。

对于两个同样的液面转变成一个液体柱的过程，往往用内聚功 W_c 表示：

$$-W_c = \sigma_{g-l} + \sigma_{g-l} - 0 = 2\sigma_{g-l} \tag{1-67}$$

$-W_c$ 的大小是液体本身结合牢固程度的一种量度。

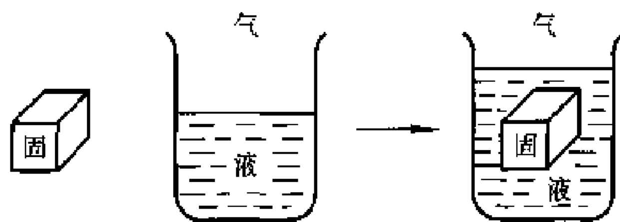


图 1-22 固体浸湿过程示意图

(2) 浸湿 如图 1-22 所示，是指将气-固界面转变为液-固界面的过程，而液体表面在这个过程中没有变化。与上述讨论相似，在恒温、恒压条件下，设浸湿面积为一个单位面积，在这个过程中，体系吉布斯函数降低或对外所做的功为

$$\Delta G = \sigma_{l-s} - \sigma_{g-s} \tag{1-68}$$

或

$$-W_i = \sigma_{g-s} - \sigma_{l-s} \qquad (1-69)$$

式中，$-W_i$ 称为浸湿功，所以 $-W_i \geqslant 0$ 是液体浸湿固体的条件。它的大小可以作为液体在固体表面上，取代气体的能力的量度。在润湿作用中，也用它来表示对抗液体表面收缩而产生的浸湿能力，所以又称为粘附力，用 A 表示：

$$-W_i = A = \sigma_{g-s} - \sigma_{l-s} \qquad (1-70)$$

(3) 铺展　铺展过程是表示当液－固界面取代了气－固界面的同时，气－液界面也扩大了同样的面积，如图 1－23 所示，原来 ab 界面是气－固界面，当液体铺展后，ab 界面转变为液－固界面，而且增加了同样面积的气－液界面。

在恒温、恒压下，当铺展面积为一个单位面积时，体系吉布斯函数的降低或对外所做的功用 S 表示，则

$$S = \sigma_{g-s} - (\sigma_{l-s} + \sigma_{g-l}) \qquad (1-71)$$

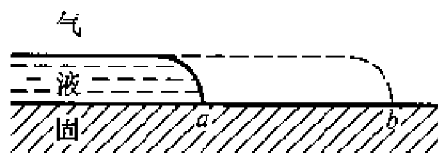


图 1－23　液体在固体表面上的铺展

式中，S 称为铺展系数。当 $S \geqslant 0$ 时，液体可以在固体表面上自动铺展。

若应用粘附张力的定义，将式(1－70)代入式(1－71)则可以得到：

$$S = A - \sigma_{g-l} \qquad (1-72)$$

当 $S \geqslant 0$ 时，$A \geqslant \sigma_{g-l}$，这说明液－固粘附张力大于液体表面张力时，可以发生自动铺展。

综上所述，比较式(1－66)、式(1－70)、式(1－71)的结果表明，对于同一个体系是 $-W_a > -W_i > S$。因此，若 $S \geqslant 0$ 时，则 $-W_a$ 和 $-W_i$ 也一定大于零，这说明铺展是润湿的最高条件。换句话说，如果液体能在固体上铺展，它也一定能沾湿和浸湿固体。

至于一种液体在另一种完全不互溶的液体上的铺展现象，与上述所讨论的情况类似，将在第六章不溶性薄膜一节中详细讨论。

以上是用热力学对三种润湿情况进行分析，可是三种界面张力中，只有 σ_{g-l} 可以通过实验来测定，而 σ_{g-s}、σ_{l-s} 值目前还无法测定。所以式(1－66)、式(1－70)、式(1－71)都只有理论上的分析，在实际工作中不可

能作为判断的依据，幸而人们还发现润湿现象与接触角有关，而接触角可以通过实验来测定。因此，根据上述理论分析，藉 σ_{g-l} 和接触角的数据，可以作为各种润湿现象的依据。

2. 接触角与润湿的关系

让液体在固体表面形成液滴，将形成如图 1－24 所示的水滴，达到平衡时，在气、液、固三相接触的交界线处，液体会形成一定大小的接触角，如图中的 θ 角，是三相交界线上任意点 O 的液体表面张力 σ_{g-l} 和液－固张力 σ_{l-s} 间夹角。如果是水银滴于玻璃上，它几乎形成一个小球（如图 1－25），其接触角就大于 90°，所以，接触角与润湿情况有密切的关系。

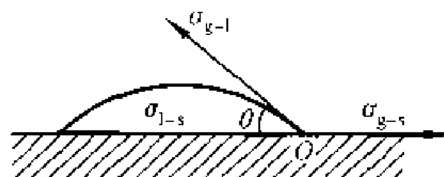


图 1－24　液滴在固体表面上气、液、固三相界面上的张力平衡

根据界面张力的概念，在平衡时三个界面张力在三相交界线任意点上，力的矢量之和为零。所以根据图 1－24，界面张力与接触角 θ 有如下关系：

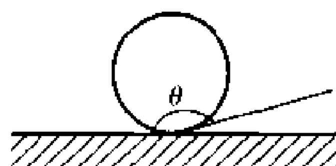


图 1－25　水银滴在玻璃上的接触角

$$\sigma_{g-s} = \sigma_{l-s} + \sigma_{g-l}\cos\theta \qquad (1-73)$$

式（1－73）称为 Young 方程，又称为润湿方程。虽然 σ_{g-s} 和 σ_{l-s} 两个张力性质难于理解，但这公式的结论与实际情况相符，所以是正确的。

若将润湿公式代入式（1－66）、式（1－70）、式（1－72），可以得到如下结果：

$$-W_a = \sigma_{g-s} + \sigma_{g-l} - \sigma_{l-s} = \sigma_{g-l}(1+\cos\theta) \qquad (1-74a)$$

$$A = \sigma_{g-s} - \sigma_{l-s} = \sigma_{g-l}\cos\theta \qquad (1-75a)$$

$$S = \sigma_{g-s} - \sigma_{l-s} - \sigma_{g-l} = \sigma_{g-l}(\cos\theta - 1) \qquad (1-76a)$$

以上三个方程式说明，原则上只要测定了液体表面张力 σ_{g-l} 和接触角 θ，就可以计算粘附功、粘附张力和铺展系数，用以判断各体系的润湿情况。还可以看到，接触角的数据也能作为判别润湿情况的依据。显然，接触角愈小，润湿性能愈好；同时，根据热力学判据条件，还可推导出接触

角的判据条件如下：

	热力学判据条件	接触角判据	
沾湿	$-W_a=\sigma_{g-l}(1+\cos\theta)\geqslant 0$	$\theta\leqslant 180°$	(1－74b)
浸湿	$A=\sigma_{g-l}\cos\theta\geqslant 0$	$\theta\leqslant 90°$	(1－75b)
铺展	$S=\sigma_{g-l}(\cos\theta-1)\geqslant 0$	$\theta\leqslant 0°$	(1－76b)

通常将 θ 作为润湿与否的依据，$\theta>90°$时，称为不润湿；$\theta<90°$时称为润湿。当 θ 小到等于零时，或不存在接触角时，液体在固体表面上铺展。例如，水滴在干净的玻璃板上的接触角小于 90°。若将干净的玻璃板放入水中，取出时将看到玻璃表面全沾了水，而石蜡上却不沾水，所以称 $\theta<90°$的固体为亲液固体，而称 $\theta>90°$的固体称为憎液固体。

3. 接触角的测定及其影响因素

测定接触角的方法可分为三大类，即角度测量法、长度测量法和重量测量法。

(1) 角度测量法　又可分为观察测量法、斜板法和光反射法。

观察测量法　此法就是观察液滴或气泡外形，如图 1－26 所示。可以通过将影像放大或用低倍显微镜观察，也可以进行摄影。然后作切线，并测量其角度。这个方法比较简便，缺点是切线不容易做得准确。



图 1－26　摄影或放大后作切线测量接触角

斜板法　如图 1－27(a)、(b)、(c)所示。当固体板插入液体时，在三相交界处总是有保持一定角度的接触角。但是只有当固体板面与液面所夹的角度和接触角相等时，液面才会一直平伸到三相交界处，如图(b)的情况。这是液面没有出现弯曲不平。如果夹角与接触角不相等，就会出现弯曲的液面，如图(a)、(c)的情况。这种方法的优点就是没有必要作切线，但液体的用量比较大。

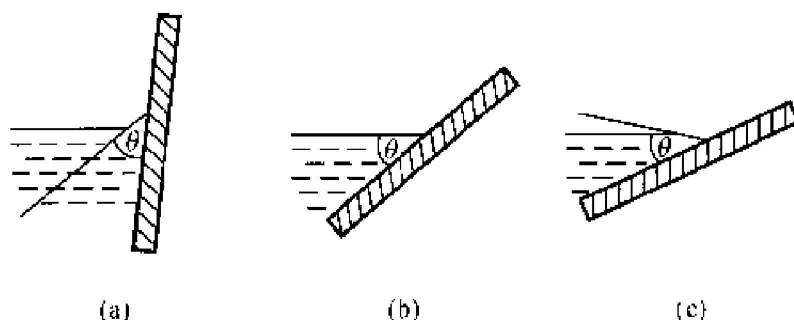


图 1-27　斜板法测定接触角示意图

光反射法　如图 1-28 所示。用强的细缝光源，照射在三相交界处，并转动其入射方向，当反射光刚好沿着固体表面进行时，观察者可见到反射光。因此可以根据入射光与反射光的夹角 2ϕ 计算接触角：

$$\theta=\frac{\pi}{2}-\phi \tag{1-77}$$

本方法只适用测定 $\theta<90°$ 的情况。

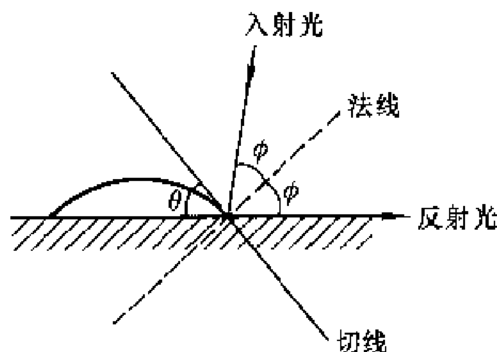


图 1-28　光反射法示意图

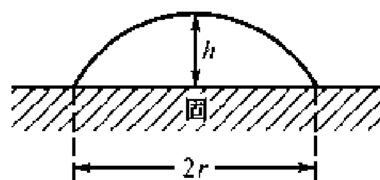


图 1-29　长度测量法示意图

(2) 长度测量法　在准备好的水平固体表面上滴放一个小液滴，如图 1-29 所示。用读数显微镜测量液滴的高度 h 与底宽 $2r$，当液滴很小时，可以忽略重力作用。若设液滴表面是球的一部分，则可以根据下列公式计算接触角①。

---

① 设 R 为液滴球半径，因为 $R^2=r^2+(R-h)^2$，所以 $R=\frac{r^2+h^2}{2h}$，而 $\sin\theta=\frac{r}{R}$，因此 $\sin\theta=\frac{2hr}{r^2+h^2}$。

$$\sin\theta = \frac{2hr}{h^2 + r^2} \tag{1-78}$$

或

$$\tan\frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \tag{1-79}$$

当再向固体表面上的液滴增加液体时，液滴的高度随之增加，直到继续添加液体后，液滴的高度不再增加，而只增加液滴的直径，如图 1－30。这时液滴的最大高度 h_m 与接触角有如下关系[①]。

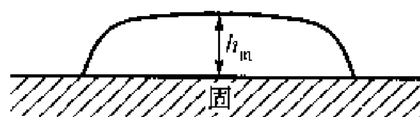


图 1－30　液滴高度与直径变化示意图

$$\cos\theta = 1 - \frac{\rho g h_m^2}{2\sigma_{g-l}} \tag{1-80}$$

式中符号与前面相同。但需注意，本方法只适用于液滴半径比其高度大很多的情况。

将一片表面光滑均匀的固体薄片垂直插入液体中，液体会沿着固体表面上升，如图 1－31 所示。液体升高的高度 h 与接触角的关系式为[②]。

$$\sin\theta = 1 - \rho g h^2 / 2\sigma_{g-l} \tag{1-81}$$

各有关符号与式(1－80)相同，本方法虽然理论上要求片状固体的片宽无限长，但实际上只要求 2 cm 就够了。

(3) 重量测量法　这个方法与表面张力测定方法中的"挂片法"一样，将被测固体做成挂片，插入待测液中。由于接触角不等于零，所以要

---

① 参看图 1－30，当液体体积 V 一定时，假设将液滴的底半径扩大 dr，则液滴的高度减少了 dh。因此经过这样的变化过程，体系达到平衡，能量的变化为零。即：$2\pi rS dr - \rho gV dh/2 = 0$，$S$ 为铺展系数，而液滴的体积为 $V = \pi r^2 h$。设液滴半径 r 比高度 h 大得多，所以 $2\pi rh dr + \pi r^2 dh = 0$，因此 $2\pi r dr = -\frac{\pi r^2}{h}dh = -\frac{V}{h^2}dh$。代入上式，整理得：$-S = \frac{1}{2}\rho g h^2$，即：$\sigma_{g-l}(1-\cos\theta) = \frac{1}{2}\rho g h^2$。所以，用本方法测定体系的铺展系数也很方便。

② 参看图 1－31，根据式(1－30)，可以知道，与片平行的方向的 R_2 为无穷大，即 $\frac{P}{x(1+P^2)^{1/2}} = \frac{1}{R_2} = 0$ 时，可以得下列关系式：$\frac{\Delta\rho g h}{\sigma} = \frac{PdP}{dy \cdot (1+P^2)^{3/2}}$，因为 $P = \frac{dy}{dx} = \cot\theta$，将其代入上式并积分得 $\frac{\Delta\rho g h}{2\sigma} = \int_0^h 2y dy = \int_{90°}^{\theta} \frac{\cot\theta d\cot\theta}{(1+\cot^2\theta)^{3/2}} = \int_{90°}^{\theta} \cos\theta d\theta$，整理后得 $\frac{\Delta\rho g h^2}{2\sigma} = 1 - \sin\theta$。

用式(1-46)求 θ,而表面张力可用别的方法测定。

测定接触角方法很多,但可靠的却很少,这主要是因为很难得到完全干净的表面,以及有滞后现象。所谓滞后现象就是在上述任一方法测定接触角时,在固-液界面扩展后测量与在固-液界面缩小后测量,两者之差值称为接触角的滞后。前者所测的接触角称为前进角 θ_A,后者称为后退角 θ_R。有时两者相差极大,例如水在一些矿石上的前进角比后退角大50°,而水银在钢上的接触角滞后达150°之多。产生滞后的主要原因是表面污染、表面粗糙或多相性。所以在测定接触角时,既要防止不应有的污染,又要模拟实际体系的表面真实性,否则都不可能得到正确的结果。在实际应用中,常采用前进角 θ_A 的数据。一般接触角的温度系数很小,所以测定接触角时,即使温度变化几度影响也不大。

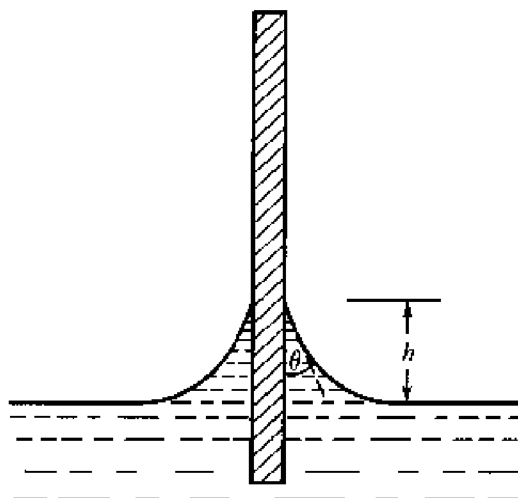


图1-31　液体高度与接触角关系图

参考文献

1. Prigogine I, Saraga L J. Chim. Phys. 1952, 49:309

2. 朱步瑶,赵国玺. 化学通报. 1981, 6:341

3. Tornberg E J. Colloid Sci. 1977, 60:50

4. Harkins W D, Jordan HF. J. Am. Chem. Soc. 1930, 52:1751

5. 贝歇尔. 乳状液理论与实践. 北京大学胶体化学教研室译. 北京:科学出版社, 1978

6. Sugden S J. Chem. Soc. 1922, 121:858; J. Chem. Soc. 1924, 125:27

7. Johnson C H J　J. Collod Interface Sci. 1974, 47:117

8. Furlong D N, Hartlant S J. Colloid Interface Sci. 1979, 71:302

9. McBain J W, Humphreys C W. J. Phys. Chem. 1932, 36:300; Proc. Roy. Soc., 1936, A154:608

10. Tajima K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, 43:3036; Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, 43:1991

第二章　固体界面性质

2.1　固体的表面张力与表面能

1. 固体表面的特点

固体表面与液体表面一样，表面上的原子或分子所受的力也是不对称的，所以固体表面同样具有表面能，它的性质只是在程度上和表现方式上与液体有所不同而已。

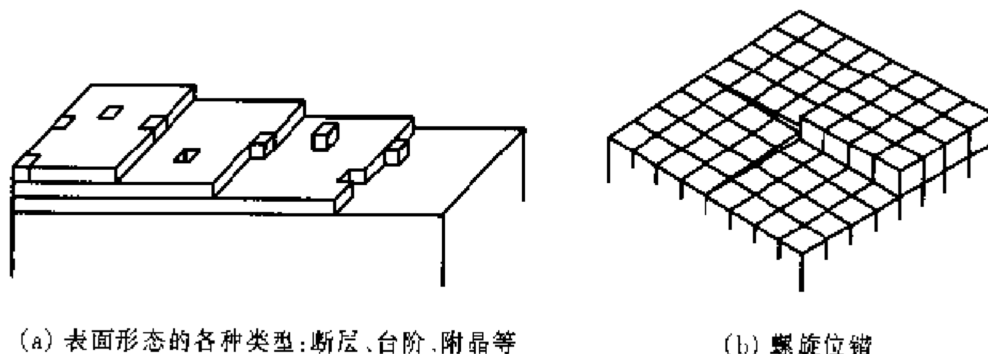
液体与固体的一个重要不同点是液体的分子易于移动，而固体的分子或原子则几乎是不会移动的，因而表现出以下两个特点。

(1) 固体表面不像液体那样易于缩小和变形，所以准确测定液体的表面能是可能的，面直接测定固体的表面能，至今仍无可靠的方法。当然，固体表面上的分子或原子不能移动的现象并不是绝对的。在高温下几乎所有金属表面上的原子都会流动。

将铜球放在一块铜板上，加热到接近铜的熔点（但还没有达到铜的熔点）的温度，一段时间后铜球就和铜板粘连成一体了。固体表面在熔点以下的温度粘合的现象称为熔结[1]。熔结与固体表面分子（或原子）的运动加剧有关。25℃时，铜的蒸气压只有 1×10^{-35}Pa，据此可以估算出铜分子停留在固体铜表面上的时间长达 3.8×10^{43}年。而温度升至 725℃（铜的熔点为 1083 ℃），铜的蒸气压提高到 1×10^{-3}Pa，此时铜分子停留在铜表面上的时间约为 1h。产生熔结的原因由此可以得到答案。在低于熔点的温度下，固体金属的棱、角等尖锐部位会逐渐钝化，甚至两种相互接触的金属可以相互扩散到内部。

(2) 固体表面是不均匀的。固体表面通常不是理想的晶面，而是有台阶、裂隙、沟槽、位错和熔结点等[3]，放大看，都是很不平坦的粗糙表面，如图 2-1(a)和(b)所示。这与固体表面形成的“历史”有关。例如，同样是硅胶，而且都是由硅酸溶胶形成凝胶后，经老化、干燥制得的多孔

性固体硅胶。但是由于制备条件不同，可以得到毛细孔径不同的硅胶，以致比表面相差好几百平方米。又如，有的固体粉末是由沉淀法得到的，往往由许多微晶聚集而成，但由于沉淀条件不同，颗粒的大小和形状就会是各种各样的。



(a) 表面形态的各种类型：断层、台阶、附晶等　　(b) 螺旋位错

图 2－1　固体表面的各种形态示意图

2．固体的表面张力与表面能

固体的表面能是固体比表面吉布斯函数的简称，以 G_s 表示，其定义为恒温、恒压下产生单位新表面积时所引起的体系吉布斯函数的增量：

$$G_s=(\partial G/\partial A)_{T,p} \tag{2-1}$$

根据热力学原理可知，G_s 也等于恒温、恒压下产生单位新表面积时环境所耗费的可逆功，此功常称作内聚功。

对液体来讲，当表面扩大时，液体分子很容易从体相迁到液面上并达到平衡位置，因此液体的表面能与表面张力相等。但固体扩张表面时的情况则不相同。将截面积为 1 cm^2 的固体方块切开时，露出两个新表面。新表面上的分子(或原子)原先是处于固体内部的，它们受周围分子(或原子)的作用力是均衡的。现在这些分子(或原子)成为表面层的分子(或原子)了，它们受周围分子(或原子)的作用力不平衡，它们应移动到受力平衡的位置上。对于固体分子来讲，这种移动不能在瞬间完成，需要很长的时间。在完成这种迁移之前，这些分子受到一个应力。为使固体新表面上的分子(或原子)保持在原有位置上，单位长度所需施加的外力称为固体表面的表面应力或拉伸应力。新产生的两个固体表面的表面应力之和的一半叫作表面张力：

$$\sigma = (\tau_1 + \tau_2)/2 \qquad (2-2)$$

式中，τ_1 和 τ_2 为两个新表面的表面应力，通常 $\tau_1 = \tau_2 = \sigma$。

恒温、恒压下由于形成新表面而增加的固体吉布斯函数为 $d(AG_s)$，它等于反抗表面张力所耗费的可逆功[4]：

$$d(AG_s) = \sigma dA \qquad (2-3)$$

因此

$$\sigma = G_s + A(\partial G_s/\partial A) \qquad (2-4)$$

此式表明，固体的表面张力包括两部分：一部分是表面能的贡献，另一部分是由于表面积改变引起表面能改变的贡献，即式中右端第二项。右端第一项可以理解为仅由于表面层分子数目的增加（即由体相分子变成表面层分子）而引起的体系吉布斯函数的变化；而右端第二项则反映了表面分子间距离的改变引起了 G_s 的变化，从而产生对体系吉布斯函数的贡献。对于液体来讲，分子很快就移动到平衡位置，所以 $(\partial G_s/\partial A) = 0$；而固体在表面分子移动到平衡位置之前的长时间内，$(\partial G_s/\partial A) \neq 0$。因此，固体新表面产生后，在表面层分子没有到达平衡位置之前的长时间内，$\sigma \neq G_s$。

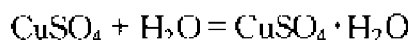
2.2 固体对气体的吸附

1. 固体吸附的本质

固体表面上的原子与固体内部的原子所处的环境不同。处在固体内部的原子，其周围原子对它的作用力是对称的，一般是饱和的。但是处在固体表面上的原子，周围原子对它的作用力是不对称的，所受的力是不饱和的，因而有剩余力场。当气体分子碰撞固体表面时，受到这种力场的作用，有的气体分子停留在固体表面上，使气体分子在固体表面上的密度增加，相应地它在气相中却减少了，这种在固体表面层与气体体相间产生压力差的现象就是气体在固体表面的吸附。

当固体与气体相接触时，固体对气体的吸附、溶解和化学反应都会引起体相气体压力的减少。因此不能单凭体相气体压力的减少而断定发生了吸附作用，而须根据这三种作用过程的不同规律来判别。实验表明：在

一定温度下，固体对气体的溶解、化学反应或吸附的量 V 与气体压力 p 的典型关系如图 2-2(a)、(b)和(c)的 $p-V$ 等温线所示。图(c)的曲线表示气体被固体吸附时的吸附等温线。例如，硅胶吸水，在压力很低时，吸附量与压力呈直线关系，当压力稍大时就拐弯了。图(a)的曲线表示气体溶解量 V_s 与压力成正比。例如，氢气溶解在金属钯中，这种过程又称为吸收。被吸收的气体在固相中的分布是均匀的；而吸附时，被吸附的气体只停留在固体表面。有时吸附和吸收作用会同时发生，常用"吸着"二字总称之。图(b)的曲线表示气体与固体发生了化学反应，例如 $CuSO_4$ 与 $H_2O(g)$ 的作用：



$$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O$$

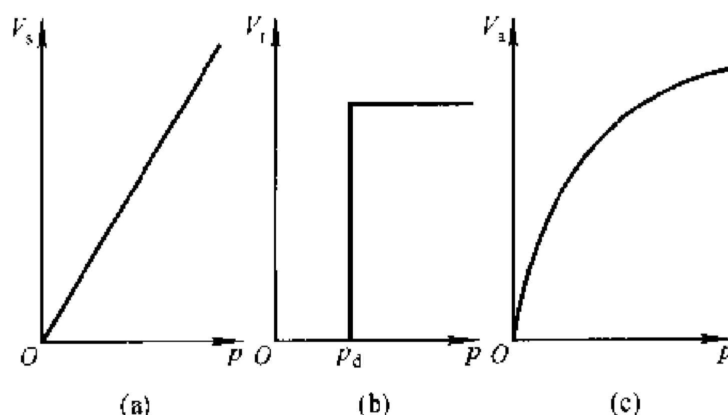


图 2-2　溶解、化学反应和吸附的 $p-V$ 曲线

当压力 p 小于固体的分解压力 p_d 时，没有气体参加反应，气体反应量 $V_r=0$。当压力到达 p_d 时，水蒸气开始参加反应并且压力保持不变，尽管压力进一步增加，而 V_r 仍保持不变。

固体对气体的吸附按其作用力的性质不同，可分为两大类。一类是物理吸附，吸附剂与吸附质之间的作用力是范德华力。另一类是化学吸附，吸附剂与吸附质的原子间形成化学吸附键。因而这两类吸附的性质和规律各不相同，现列表 2-1 作比较。当然，这样的区分并不是绝对的。因为吸附质与吸附剂分子间作用力的量变往往会引起质的飞跃。例如，氧在钨表面上的吸附，有的是呈氧分子状态(物理吸附)，有的是呈氧原子状态(化学吸附)。所以，在某些情况下物理吸附和化学吸附可以同时发生。有时，由于温度不同，还可以改变吸附力的性质。例如，图 2-3 所示的氢在镍粉上的吸附等压线，图中曲线 *1*、*2* 和*3* 分别表示氢的压力为

表 2-1 物理吸附与化学吸附的区别

吸附类别	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小，与液化热相近	较大，与反应热相近
选择性	无选择性	有选择性
吸附分子层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附速度	较快，不需要活化能，不受温度影响	较慢，需要活化能，随温度升高，速度加快
吸附稳定性	会发生表面位移，易解吸	不位移，不易解吸

3.3 kPa、26.7 kPa 和 80.0 kPa 时的等压线，它们的变化规律都一样。在低温时，吸附量随温度升高而急剧下降，经过一个最低点后又开始上升并出现一个最高点，最后，随温度增加又逐渐下降。这表明在低温时，氢主要是物理吸附，所以随温度增加，吸附量减少。当温度增加至曲线最低点后，这时可以使氢分子活化，开始产生化学吸附，当温度进一步升高，被活化的氢分子迅速增加，吸附量也将随之显著地增加，所以在曲线上升部分同时有物理吸附和化学吸附并存。在曲线最高点时，表明化学吸附达到了吸附平衡。由于化学吸附是放热反应，所以随着温度的继续上升，平衡向着解吸方向移动，吸附量就逐渐下降。

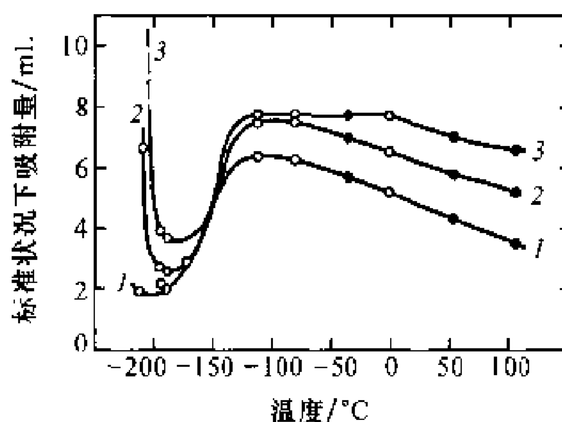


图 2-3 氢在镍上的吸附等压线

1—3.3 kPa；2—26.7 kPa；3—80.0 kPa

通常吸附温度在吸附质的临界温度以下，藉范德华引力，在可以液化的条件下都可能发生物理吸附。而化学吸附一定要在吸附质与吸附剂之间的作用力达到可以形成吸附键的条件时，才有可能发生。所以根据两类吸附力的本质的不同，就能充分理解表 2-1 所列举的物理吸附和化学

吸附的差异。例如,被物理吸附的吸附质可以沿着固体表面位移;而化学吸附的吸附质,由于形成化学键,所以是定位的。测定发生吸附前后的吸收光谱的变化表明,当发生物理吸附时,只能使被吸附分子的特征吸附峰带有某些位移或强度上有所变化,但不产生新的特征谱带。而发生化学吸附时,往往在紫外、可见或红外光谱波段出现新的特征吸收峰。

2. 吸附量与吸附曲线

吸附量 Γ 通常是以单位质量吸附剂所吸附的吸附质(气体)在标准状态下的体积表示。吸附量也可以单位质量吸附剂所吸附的吸附质的物质的量表示,即

$$\Gamma = V/m \tag{2-5}$$

或

$$\Gamma = n/m \tag{2-6}$$

式中,m 为吸附剂的质量,V 和 n 分别为吸附质在标准状态下的体积和物质的量。

当吸附达到平衡时,对于给定的一对吸附剂和吸附质,其吸附量与温度以及气体的压力有关,即 $\Gamma = f(T,p)$。因此根据不同的目的,可以固定其中一个变量,测定其他两个变量之间的关系。例如,温度不变,则 $\Gamma = f(p)$,称为吸附等温线。压力不变,则 $\Gamma = f(T)$,称为吸附等压线。吸附量不变,则 $p = f(T)$,称为吸附等量线。今以氨在炭上的吸附等温线、等压线和等量线为例,如图 2-4、图 2-5 和图 2-6 所示。其中任一

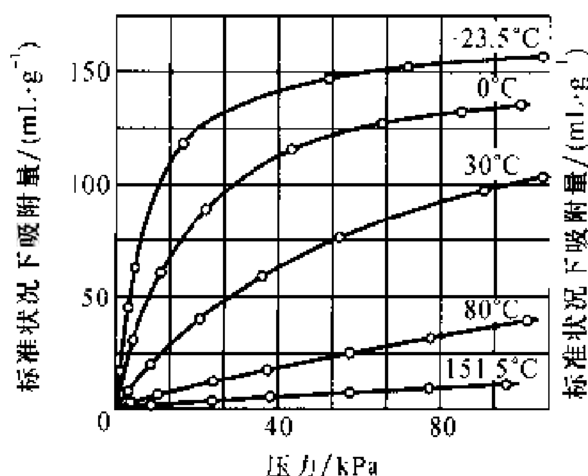


图 2-4　氨在炭上的吸附等温线

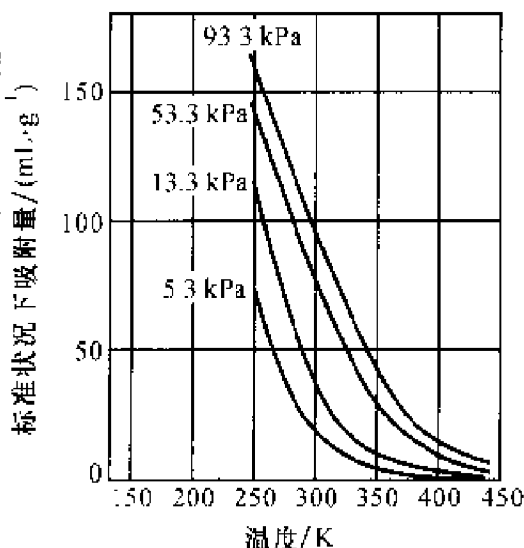


图 2-5　氨在炭上的吸附等压线

种曲线都可以用来表示它们的吸附规律的一个方面，最常用的是吸附等温线。这三种吸附曲线是相互关联的，由于 Γ、T 和 p 中只有两个是独立变量，所以可从上述任意一组曲线作出另外两组吸附曲线。

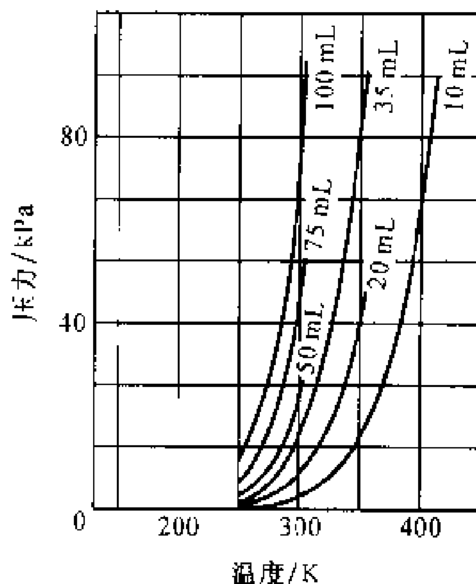


图 2－6　氨在炭上的吸附等量线

3. 吸附量的测定

测定固体对气体吸附量的方法有静态法和动态法，分别简述如下。静态法是将气体与吸附剂放在一起，达到平衡后，用适当方法测定其吸附量。静态法通常又分为重量法和容量法[5,6]。

(1) 重量法　装置简图如图 2－7所示。吸附管的上部是挂着盛有吸附剂篮子的石英弹簧，通过外套的电热丝来控制吸附温度。管的下部放着封有液态吸附质的玻璃薄球，由恒温槽控制其温度。当吸附剂在真空下加热脱气完毕后，将吸附管在真空下密封，然后设法打破盛有吸附质的玻璃球，让吸附质蒸发，藉恒温槽的温度来控制吸附质的蒸气压。在一定的温度和蒸气压下，吸附达到平衡后，此时吸附剂所增加的重量就是该状态下的吸附量，它可以通过石英弹簧的伸长度来衡量。然后逐渐提高温度，增加吸附质的蒸气压，就可以测得吸附等温线。

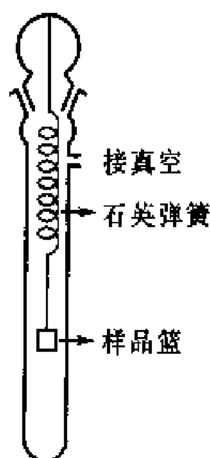


图 2－7　重量法测吸附量的装置

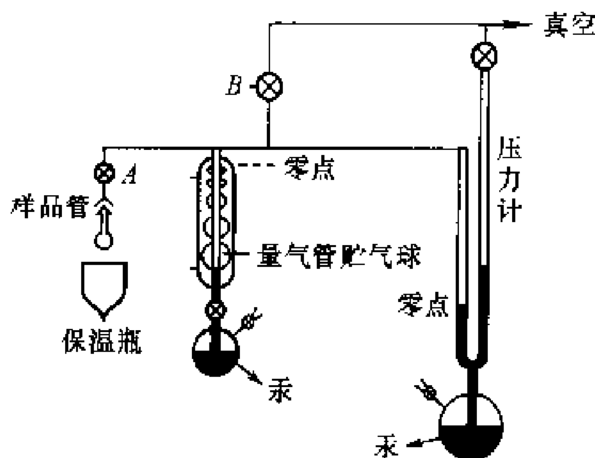


图 2－8　容量法测吸附量的装置简图

采用石英弹簧的优点是：与许多气体不作用；在一定范围内，石英弹簧的伸长度与重量成正比；弹性恢复好，不随温度和时间而变。目前国外也采用真空微量磁天平技术直接测定吸附量。近年来，已有定型商品将重量法制成连续自动测定吸附等温线的装置并配有电子计算机，可以计算比表面和孔径分布。

(2) 容量法[6]　图 2－8 是典型而基本的容量法装置简图。它主要由样品管、量气管和压力计等组成。吸附量是通过吸附前后系统的体积和压力的变化来计算。因此必须准确地测量系统各部分的体积，而且在压力比较大时，还要对理想气体状态方程加以校正。

必须注意，吸附剂表面的净化(或称脱气)是测准吸附量的先决条件。为了加快脱气速度，在不影响性能的温度下，将吸附剂加热并抽真空。静态法要求系统在 1.33×10^{-8}Pa 的条件下进行吸附量的测定。如果是研究固体表面的化学吸附，为了减少表面的“污染”，脱气后，要求系统的真空度达 1.33×10^{-8}Pa。

量气管的五个球的体积在安装系统之前就已经准确地测量了。因此测准吸附系统的自由体积和死空间就成为测准吸附量的关键。自由体积是指压力计参考零点以上，量气管刻度“0”以上和活塞 A 和 B 这四点之间毛细管内的体积。测定时，引入一定量的氮气(或氦气)进入该真空系统内，调节压力计内的汞面到参考零点并记下压力 p。然后将量气管内各球依次充满汞，每充满一个球，就有一个压力 p。若量气管内未被汞充满的球体积为 V_{TB}，自由体积为 V_0，因为是恒温的，所以系统的压力 p 和体积 V 之间关系为

$$pV = K \quad (V = V_0 + V_{TB})$$

所以

$$pV_0 + pV_{TB} = K$$

将上式微分后得到：

$$d(pV_{TB})/dp = -V_0$$

以 pV_{TB}对 p 作图得一直线，其斜率为 $-V_0$，即可求得自由体积 V_0。

死空间是指活塞 A 以下，包括样品内毛细孔中的体积，所以每测定一个样品，都要测定一次死空间。测定死空间时最好采用低温下不被吸附的气体，如氦、氮等气体。测定死空间时，先将系统抽真空并加热吸附

剂以脱气。关闭活塞 A 后，将样品管全部浸入盛有液氮的杜瓦瓶，通入一定量的氮气，测其压力，然后将气体体积换算成标准状态的体积 V_T。打开活塞 A，让氮气进入样品管，这时系统的压力为 p_1。从 p_1 和量气管的温度可求得留在量气管和自由体积内的气体在标准状态下的体积 V_R，所以进入死空间的气体在标准状态下的体积 V_A 为

$$V_A = V_1 - V_R$$

V_A 随 p_1 而改变。设 V_X 为死空间的绝对体积，T_X 为样品管所处的温度。因为 $p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2$，则

$$\frac{V_A}{p_1} = \frac{V_X T_0}{T_X p_0} = f_A$$

式中，T_0 和 p_0 分别为 273 K 和 100 kPa，f_A 是死空间因子。测定吸附量时，在不同压力下，只要将压力值乘上 f_A 就可以求得死空间在标准状态下的体积 V_A。

已知死空间和自由体积后，就可以进行吸附量的测定了。将死空间内的气体抽走后，关上活塞 A。将样品全部浸入液氮中，放入适量氮气，测定压力和液氮的温度。打开活塞 A，由于样品吸附氮气，压力将逐渐下降。待压力恒定后，记下此压力值和液氮的温度。这样，就完成了一个点的样品对氮气吸附量的测定。调节量气管中的汞面，使各个球逐个被汞充满，每充满一个球就重复一次上述步骤，记下需要的数据，直到所有球全部为汞充满为止，就可以获得在各个压力下的样品对氮的吸附量。

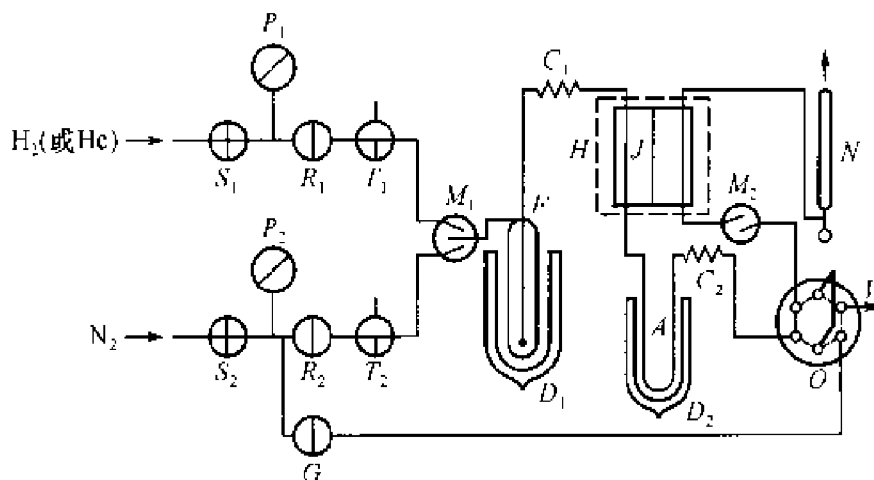
静态法是经典方法，所得到的数据具有较好的准确度和精密度。但是达到吸附平衡比较慢，仪器装置比较复杂，而且需要高真空系统。为了克服这些困难，可采用动态法来测定吸附量。

早期的动态法是常压流动法。该法以有机溶剂为吸附质，将稳定流速的载气分为两路。一路通过液态吸附质，使载气被一定温度下的吸附质的蒸气所饱和。然后与另一路载气，按一定比例混合并使之通过吸附剂，吸附量由称重测出。当吸附剂达到恒重时，即达到了吸附平衡。改变两路载气的流速比例，就可以求得不同压力下的吸附量。这种测定方法虽然不需要庞大的真空系统装置，使实验设备大大地简化了，但是工作量仍然相当大。

随着气相色谱技术的发展。可用流动法系统的装置配合色谱的检测技术进行吸附量的测定，这是动态法的重大发展。目前有连续流动色谱

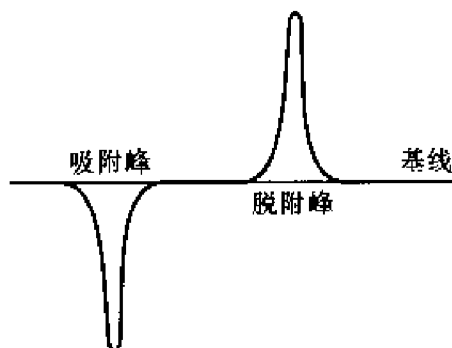
法、双气路色谱法和迎头色谱法等。这里仅就连续流动色谱法的气路流程作简要的介绍[5]。

如图 2－9(a)所示,除 GO 线是脱附的管路外,其他部分就是流动法加上色谱检测系统。载气 H_2(或 He)及吸附质 N_2 经减压后通过干燥管,由减压阀进行调节后进入混合器。混合气通过冷阱 F,流经热导池 J 的参考臂,再进入装有吸附剂的吸附管 A。吸附后的气体经混合器,进入热导池 J 的测量臂,最后流经流量计 N 放空。当吸附剂不吸附氮气时,热导池的测量臂与参考臂的成分相同,因而无讯号输出。如果混合气中有一部分氮被样品吸附,造成流经热导池测量臂的混合气中含氮量降低,因此热导池便有讯号输出,记录仪上出现如图2－9(b)上的吸附峰。待



(a)连续流动色谱法测定吸附量流程图

S_1,S_2—稳压阀;P_1,P_2—压力表;R_1,R_2—可调气阻;T_1,T_2—三通阀;M_1,M_2—混合器;F—冷阱;G—针形阀;H—保温套;O—校正用六通阀;C_1,C_2—螺旋管;J—热导池;N—皂膜流量计;A—吸附管;D_1,D_2—杜瓦瓶;V—已知体积的量管



(b)记录仪上氮的吸附和脱附峰

图 2－9 连续流动色谱法测定吸附量

吸附平衡后，流经热导池测量臂的混合气恢复到原来成分，热导池又无讯号输出。此时若将杜瓦瓶 D_2 取下，样品管受热升温，被吸附的氮气脱附下来，由混合气带出，流经热导池测量臂，此时热导池又有讯号输出，但与吸附时相反，见图 2－9(b)。一般可以通过脱附峰的面积计算吸附量。控制载气和吸附质气体的流量可以配成各种浓度的混合气，因而可以测定不同相对压力下的吸附量。

4. 吸附等温线的类型

由于吸附剂与吸附质之间作用力的不同，以及吸附剂表面状态的差异，所以吸附等温线的形状是多种多样的。根据实验结果，吸附等温线可分为五种类型，如图 2－10 所示[7]。图中 p_0 表示在吸附温度下，吸附质的饱和蒸气压。

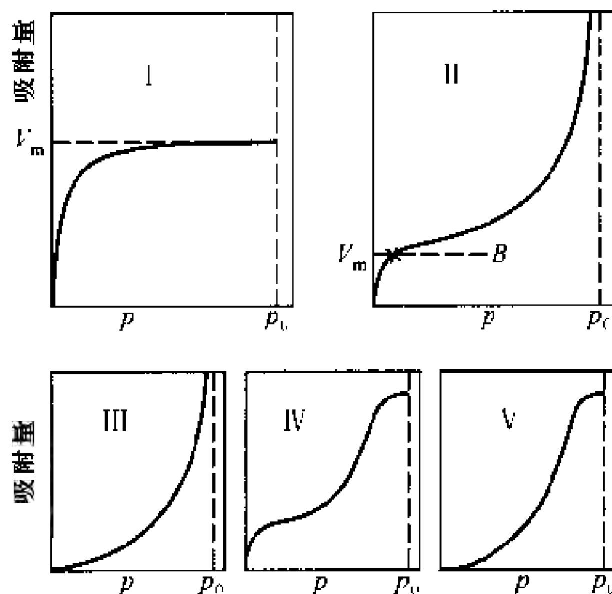


图 2－10　五种类型吸附等温线示意图

通常认为类型Ⅰ是单分子层吸附。例如，常温下氨在炭上的吸附、氯乙烷在炭上的吸附等，都属于类型Ⅰ。化学吸附通常是单分子层吸附，一般在远低于 p_0 时，固体表面就吸满了单分子层，因此即使压力再增大，吸附量也不会再增加，也就是吸附达到了饱和。

类型Ⅱ称为 S 型吸附等温线，是常见的物理吸附等温线。这种类型的吸附，在低压时形成单分子层，但随着压力的增加，开始产生多分子层

吸附。图中 B 点是低压下曲线的拐点，通常认为这时吸满了单分子层，这就是用 B 点法计算比表面的依据。例如 -195 ℃下氮在铁催化剂上的吸附，-78 ℃下 CO_2 在硅胶上的吸附等，都属于这一类。

类型Ⅲ的吸附等温线比较少见。从曲线可以看出，一开始就是多分子层吸附，例如低温下（$-137.7 \sim -58.0$ ℃），溴在硅胶上的吸附。最近还发现氮在冰上的吸附也属于这一类型。类型Ⅱ和Ⅲ的吸附等温线，当压力接近于 p_0 时，曲线趋于纵轴平行线的渐近线。这表明在固体粉末样品的颗粒间产生了吸附质的凝聚，所以当压力接近 p_0 时，吸附层趋于无限厚，吸附量也趋于无穷大。

类型Ⅳ表示在低压下形成单分子层，然后随着压力的增加，由于吸附剂的孔结构中产生毛细凝聚，所以吸附量急剧增大，直到吸附剂的毛细孔装满吸附质后，才不再增加吸附量而达到吸附饱和。例如，在常温下，苯在硅胶或氧化铁凝胶上的吸附，水或乙醇在硅胶上的吸附，都是先形成多分子层吸附，接着是毛细凝聚。

类型Ⅴ表示在低压下就形成多分子层吸附，然后随着压力增加，开始出现毛细凝聚，它与类型Ⅳ一样，在较高压力下，吸附量趋于极限值。所以类型Ⅳ和Ⅴ的吸附等温线反映了多孔性吸附剂的孔结构。

根据上述分类，可以从吸附等温线的形状大致了解吸附剂与吸附质之间的关系，以及吸附剂表面的信息。

2.3 吸 附 热

在给定的温度和压力下，吸附都是自动进行的，所以吸附过程的吉布斯函数变小于零，即 $\Delta G<0$，而且当气体分子被吸附在固体表面时，气体分子由原来在三维空间中的运动，被限制在二维空间上运动，混乱度降低，因而过程的熵变也小于零，即 $\Delta S<0$。根据热力学的基本关系式 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，必然是 $\Delta H<0$。这表示吸附是放热过程，实验结果也证实了绝大多数吸附过程是放热的，与理论上预期的结果一致。但是，也发现有个别吸附过程是吸热的，例如氢在 Cu、Ag、Au 和 Cd 上的吸附都是吸热过程[8]。

吸附热的大小直接反映了吸附剂和吸附质之间作用力的性质，对于研究化学吸附和了解化学吸附键的性质来说，吸附热的测定更显得重要。

但是要准确地测定吸附热有不少困难。

1. 积分吸附热、微分吸附热和等量吸附热[9]

由于固体表面的不均匀性,吸附热随着表面覆盖度的不同而异。如果采用量热的方法来测定吸附热,就要测定吸附一定量气体 V_y(或 n_y)后,所放出的总热 Q,如用 Q_i 表示积分吸附热,则

$$Q_i \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{Q}{n_y}\right)_V \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{Q}{V_y}\right)_V \tag{2-7}$$

式中,V_y 和 n_y 分别表示吸附在固体表面上的气体的体积和物质的量。V 表示与吸附剂相接触的气体吸附质的体积,在吸附过程中基本保持不变。所以积分吸附热的物理意义就是吸附一定量 n_y(或 V_y)吸附质的平均吸附热。从覆盖度来看,它表示从零到某一覆盖度 θ 范围内的平均吸附热。

微分吸附热 Q_d 的定义是

$$Q_d \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial Q}{\partial n_y}\right)_{T,V,A} \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial Q}{\partial V_y}\right)_{T,V,A} \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_{T,V,A} \tag{2-8}$$

因此,微分吸附热与积分吸热之间的关系为

$$Q_i = \frac{1}{V_y}\int_0^{V_y} Q_d \mathrm{d}V_y = \frac{1}{\theta}\int_0^{\theta} Q_d \mathrm{d}\theta = \frac{1}{n_y}\int_0^{n_y} Q_d \mathrm{d}n_y \tag{2-9}$$

也可表示为

$$\begin{aligned} Q_d &= Q_i + n_y(\mathrm{d}Q_i/\mathrm{d}n_y) = Q_i + \theta(\mathrm{d}Q_i/\mathrm{d}\theta) \\ &= Q_i + V_y(\mathrm{d}Q_i/\mathrm{d}V_y) \end{aligned} \tag{2-10}$$

因此,通过实验测定到达各覆盖度 θ(或 n_y)的总 Q 值,利用式(2-7)就可计算得 θ_i。绘制 θ_i 与 V_y(或 θ)的关系曲线从曲线的切线(即 $\mathrm{d}Q_i/\mathrm{d}V_y$),根据式(2-10)可以求得微分吸附热 Q_d。

图 2-11 是用量热法测定氮在炭黑上吸附的微分吸附热与覆盖度的关系。物理吸附的微分吸附热总是随着吸附量的增加而逐步下降,并且随着吸附质的压力接近于它的饱和蒸气压 p^* 而趋近于吸附质的液化热 Q_L,如图中所示的虚线。

等量吸附热(Q_s 或 Q_θ)是从吸附等量线并根据 Clausius - Clapeyron 方程式推算出来的。

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = \frac{Q_a}{RT^2} \quad (2-11)$$

或

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{Q_\theta}{RT^2}$$

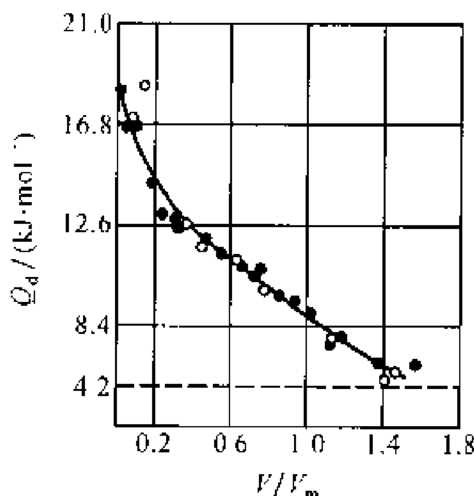


图 2 - 11　78.5 K 下氮在活性炭上不同覆盖度的微分吸附热

从热力学观点，吸附到达平衡时，吸附质 A 的气态和吸附态的吉布斯函数相等，即

$$G_{A(g)} = G_{A(y)}$$

当吸附量一定时，温度可逆地升高或降低稍许一点，这时吸附平衡的压力也随之有极微的变化。因此

$$dG_{A(g)} = dG_{A(y)}$$

$$-S_{(g)}dT + V_{(g)}dp = -S_{(y)}dT + V_{(y)}dp$$

所以，从以上关系可得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{S_g - S_y}{V_g - V_y} = \frac{Q_s}{T(V_g - V_y)}$$

因为 $V_g \gg V_y$，并假设吸附质气体是理想气体，则 $V_g = RT/p^*$，即得式(2-11)。也可整理得

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T^{-1}}\right)_\Gamma = -\frac{Q_s}{R} \quad (2-12)$$

这个方程式与气 - 液平衡的 Clausius - Clapeyron 方程式相似。此式表明，由吸附等量线的数据，作 $\ln p$ 对 $1/T$ 的图，得一直线，从其斜率可以计算出 Q_a 值。

根据热力学关系式，还可推导得

$$Q_d = Q_s + RT \quad (2-13)$$

此式表明，微分吸附热与等量吸附热并不相等。但是目前吸附热的测定技术误差较大，因而往往把微分吸附热和等量吸附热之间的差别略而不计。

2．吸附热的测定

吸附热的测定有两种方法，一种方法是用量热计直接测定吸附时所放出的热量，另一种方法是用 Clausius－Clapeyron 方程式，从吸附等温线计算。

量热计的类型很多，应当根据固体吸附剂的形状和性质来选取，近年来还采用气相色谱技术来测定吸附热。测定吸附热的量热计还需要配有测定吸附量的装置，以及具备精密的量热设备。同时要求吸附热能从吸附剂的表面较快地传导到量热计上，这是测准吸附热的关键，所以许多导热性差的吸附剂要测准吸附热是很困难的。另一种量热技术是浸渍法，就是测量表面比较净洁的吸附剂浸在液体中的浸渍热。

从吸附等量线计算吸附热是一种比较简便的方法。图 2－12 是氯乙烷在炭上的吸附，例如在图中所取的吸附量为每克吸附剂吸附 0.102g 吸附质，它与饱和吸附量相比较，相当于表面上吸附了 20％，即 $\theta=0.2$。在 －15.3 ℃、0 ℃和 20 ℃三个吸附等温线的平衡压力分别为 26 Pa、84 Pa 和 320 Pa。按上述方法绘制 $\ln p$ 和 $1/T$ 图，得直线斜率为 -5.33×10^3 K。按式(2－12)，将此斜率乘以 R 得 Q_a(或 Q_θ)＝ $-44.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，表示在此体系内吸附了 $\theta=0.2$ 时的等量吸附热。同样，可以获得其他吸附量的等量吸附热。数据如下：

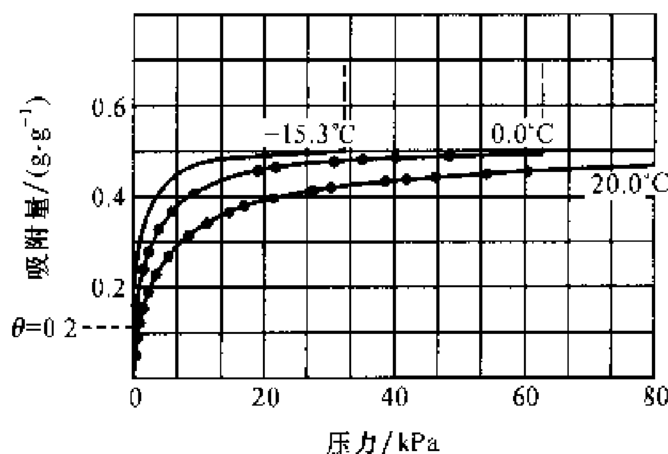


图 2－12　氯乙烷在炭上的吸附等温线

θ	0.06	0.08	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
$-Q_a/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	56.9	47.3	46.4	44.4	41.4	40.2	40.2	41.0	38.1	37.2

这些数据告诉我们，在开始阶段吸附热最高，随着吸附量的增加而逐渐降低。这表明在固体表面上各吸附位置的吸附能不同，吸附质优先被吸附在活性较高、并具有较大吸附能的位置上。

2.4　单分子层吸附理论

1. Langmuir 吸附等温方程式的推导及其意义

从实验所测得的各种类型的吸附等温线，人们总是想假设适当的吸附模型，以便从理论上加深对吸附过程的认识。Langmuir[10]曾提出单分子层的吸附模型，并从动力学观点推导了单分子层吸附方程式。他认为当气体分子碰撞固体表面时，有的是弹性碰撞，有的是非弹性碰撞。若是弹性碰撞，则分子跃回气相，并且与表面没有能量交换；若是非弹性碰撞，则分子就逗留在表面上，经过一段时间后才跃回气相。吸附现象就是气体分子在固体表面上的逗留。单分子层的吸附模型提出如下假设：

(1) 气体分子碰撞在已吸附的分子上是弹性碰撞，只有碰撞在空白表面上时才被吸附，就是说，吸附层是单分子层的。

(2) 吸附分子从表面跃回气相的概率不受周围环境和位置的影响，这表明吸附质分子间无作用力，而且表面是均匀的。

(3) 吸附速率与解吸速率相等时，达到吸附平衡。

设表面上有 S 个吸附位，当有 S_1 个位置被吸附质分子占据时，则有 $S_0 = S - S_1$ 个位置是空白的。并令

$$\theta = S_1/S \tag{2-14}$$

θ 称为覆盖度。如果所有的吸附位置上都吸满单分子层，则 $\theta = 1$。所以 $(1-\theta)$ 代表空白表面的分数。当吸附到达平衡时，吸附速率等于解吸速率。若以 z 代表单位时间内碰撞在单位表面上的分子数，k_a 代表碰撞分子中被吸附的分数，即吸附速率常数。单位表面上只有 $(1-\theta)$ 部分是空白的，所以根据假设(1)，吸附速率为 $k_a z(1-\theta)$。而根据假设(2)，单位时间、单位表面上解吸的分子数只与被覆盖的分数 θ 成正比，所以解吸速率为 $k_d\theta$。k_d 是解吸速率常数，当 $\theta = 1$，k_d 等于解吸速率。根据假设(3)，达到吸附平衡时：

$$k_a z(1-\theta)=k_d\theta$$

即

$$\theta=\frac{k_a z/k_d}{1-(k_a z/k_d)} \qquad (2-15)$$

从分子运动论推导得 $z=p/(2\pi mkT)^{1/2}$，式中 p 是气体压力，m 是气体分子的质量，k 是 Boltzmann 常数，T 是热力学温度。若将 z 代入式(2－15)得

$$\theta=\frac{bp}{1+bp} \qquad (2-16)$$

这就是 Langmuir 吸附等温式。式中，

$$b=\frac{k_a}{k_d(2\pi mkT)^{1/2}} \qquad (2-17)$$

若以 V_m 表示单位质量吸附剂的表面覆盖满单分子层时($\theta=1$)的吸附量，又叫饱和吸附量，用被吸附的气体在标准状态下的体积表示。以 V 表示单位吸附剂在气体压力为 p 时的被吸附气体在标准状态下的体积，因此在气体压力为 p 时的表面覆盖度又可表示为

$$\theta=V/V_m \qquad (2-18)$$

因此 Langmuir 吸附等温式也可写成：

$$V=\frac{V_m bp}{1+bp} \qquad (2-19)$$

常数 b 称为吸附系数。如果一个分子被吸附时放热 q，因此被吸附分子中具有 q 以上能量的分子就能离开表面跃回气相。根据 Boltzmann 分布原理，跃回气相的分子数与 $\exp(-q/kT)$ 成正比，所以

$$k_d=A\cdot\exp(-q/kT) \qquad (2-20)$$

式中 A 为比例常数，将式(2－20)代入 b 的定义式得

$$b = \frac{k_s \exp(q/kT)}{A(2\pi mkT)^{1/2}} \tag{2-21}$$

由此可见，b 是温度和吸附热的函数。b 随 q 的增加而增加，随温度升高而减小。由于通常吸附是放热过程，所以一般提高温度，吸附量降低。

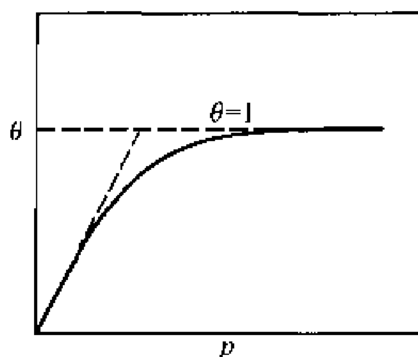


图 2－13　Langmuir 吸附等温式示意图

从 Langmuir 吸附等温式可以看到：

（1）在压力足够低或吸附较弱时，$bp \ll 1$，则 $V \approx V_m bp$。这时 V 与 p 成直线关系。如图 2－13 中低压部分。

（2）当压力足够大或吸附较强时，$bp \gg 1$，则 $V \approx V_m$。这时 V 与 p 无关，吸附达到单分子层饱和，如图 2－13 中压力较高的部分。

（3）当压力适中时，V 与 p 的关系是曲线关系，如图中的弯曲部分。

2．Langmuir 吸附等温方程式的应用

Langmuir 吸附等温方程式还可以写成如下形式：

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{p}{V_m} \tag{2-22}$$

如果用 p/V 对 p 作图是一条直线，说明吸附符合 Langmuir 吸附等温方程式，而且可以由直线的斜率和截距求得 V_m 和 b 值。由 V_m 值可以进一步计算吸附剂的比表面 S_0，其计算公式为

$$S_0 = V_m N_A \sigma / V_0 \tag{2-23}$$

式中，N_A 是 Avogadro 常数，按原假定，σ 是固体表面一个吸附位置的面积，后来逐渐用吸附分子的截面积所代替。V_0 为气体在标准状态下的摩尔体积。

已经测得很多吸附等温线能很好地符合 Langmuir 吸附等温方程式。例如，0 ℃ 和 －22 ℃ 时氩在硅胶上，249.5 K 时氨在活性炭上，以及 196.5 K 时 CO_2 在活性炭上的吸附等温线。但也有不少吸附体系，在低压下 V 与 p 不成直线关系。这是由于固体表面实际上是不均匀的，不符

合 Langmuir 理论的第二个假设。在不均匀表面上，吸附热随着覆盖度而改变，所以吸附系数 b 不是常数。

一般说，多数的物理吸附是多分子层的，所以在压力比较大时就不遵循 Langmuir 吸附等温式。但绝大多数的化学吸附是单分子层的，如果覆盖度较小、吸附热变化不大时，实验结果能比较好地与 Langmuir 吸附等温式相符。

应当注意，具有图 2－10 中类型Ⅰ的吸附等温线不一定都是单分子层吸附。例如，有些半径在数纳米以下的微孔吸附剂虽然是多分子层吸附，但吸附等温线也与类型Ⅰ相似。

3. 混合吸附

如果气相中含有 A、B 两种气体，它们都能在固体表面上形成单分子层吸附，这种混合吸附的情况在多相催化中是经常遇到的。A、B 两种气体在固体表面上的吸附系数不同，分别以 b_A 和 b_B 表示。在分压 p_A 和 p_B 下，固体表面上的覆盖度也不一样，分别以 θ_A 和 θ_B 表示。当吸附到达平衡时，A 和 B 两种气体各自的吸附与解吸速率都相等，所以

$$k_{a,A}z_A(1-\theta_A-\theta_B)=k_d\theta_A$$

或

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B}=b_A p_A \tag{2-24}$$

$$k_{a,B}z_B(1-\theta_A-\theta_B)=k_d\theta_B$$

或

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B}=b_B p_B \tag{2-25}$$

式中，z_A、z_B、$k_{a,A}$、$k_{a,B}$和 $k_{d,A}$、$k_{d,B}$分别为 A、B 气体的碰撞频率，A、B 气体的吸附速率常数和解吸速率常数。根据(2－21)得

$$b_A=\frac{k_{a,A}\exp[q_A/kT]}{A_A(2\pi m_A kT)^{1/2}}$$

$$b_B=\frac{k_{a,B}\exp[q_B/kT]}{A_B(2\pi m_B kT)^{1/2}}$$

式中，q_A、q_B 分别为 A、B 一个分子的吸附热。联立解式(2－24)和式(2

-25),可以得到 A、B 两种气体混合吸附的 Langmuir 吸附等温方程式为

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \qquad (2-26)$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \qquad (2-27)$$

从以上两式可以看到,两种气体混合吸附时,将相互抑制。当一种气体吸附很强时,例如,$b_A \gg b_B$,则 B 的吸附基本上可以忽略不计,因为 $1 + b_A p_A \gg b_B p_B$。

同理,可推导得出多种气体混合吸附时,其中任一组分气体 i 的 Langmuir 吸附方程式为

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_i b_i p_i} \qquad (2-28)$$

2.5　Freundlich 吸附等温方程式

Freundlich 通过大量实验数据,总结出 Freundlich 吸附方程式的经验方程式:

$$V = kp^{1/n} \qquad (2-29)$$

此式表明,被固体吸附的气体体积 V 与气体压力 p 成指数关系。它是最早提出的一个吸附方程式,当初它没有明确描绘物理图像,只是通过方程式中的两个常数 k 和 $1/n$ 简单地表达吸附规律。在实用中将式(2-29)两边取对数得

$$\lg V = \lg k + \frac{1}{n}\lg p \qquad (2-30)$$

只要用 $\lg V$ 对 $\lg p$ 作图,察看是不是一条直线就可以判断吸附体系是否服从 Freundlich 吸附等温式,而且可以从直线的截矩和斜率求得常数 k 和 $1/n$。图 2-14(a)是 CO 在活性炭上的吸附等温线。图 2-14(b)是根据式(2-30),用 $\lg V$ 对 $\lg p$ 作图得到的直线。由各条直线(即等温线)可得 $1/n$ 和 k 值。从图中看到,温度越低吸附量越大,所以低温的 k

值相对地比高温的大，而 $1/n$ 值则相反。

大量实验事实表明，在中等压力范围内，比较多的吸附体系服从 Freundlich 吸附等温方程式，而且往往可以用在许多 Langmuir 吸附等温式不能用的场合，后来有人在 Langmuir 吸附理论的基础上，用统计方法推导 Freundlich 吸附等温式。若考虑到固体表面是不均匀的，可由 Langmuir 理论导出 Freundlich 吸附等温方程式，因此对此式有了进一步的认识。

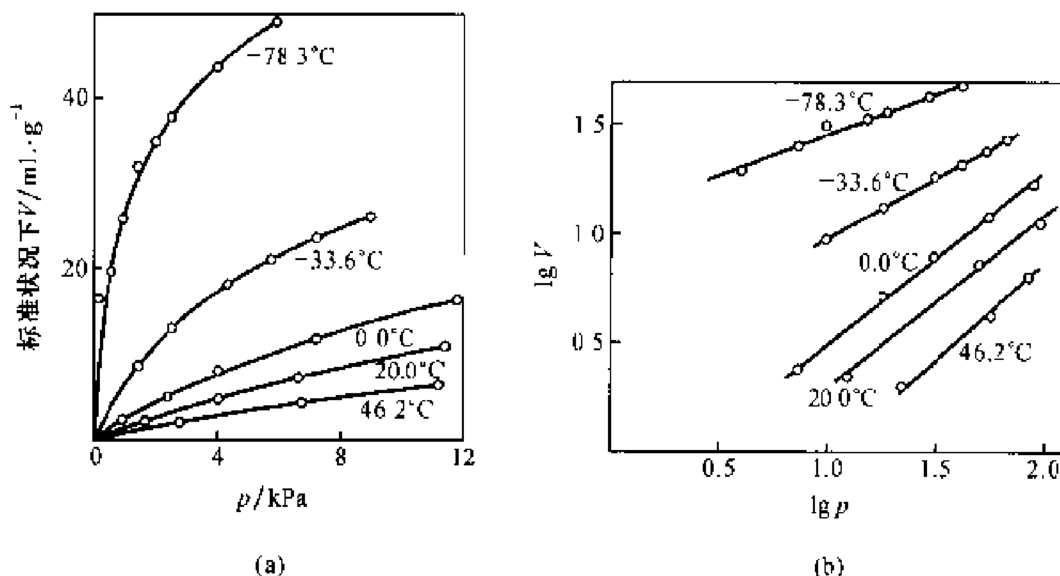


图 2-14　CO 在活性炭上的吸附等温线和等温线的对数图

2.6　多分子层吸附理论

从实验测得的许多吸附等温线表明，大多数固体对气体的吸附并不是单分子层吸附，尤其是物理吸附，基本上都是多分子层吸附。

1938 年 Brunauer、Emmett 和 Teller[12] 三人在 Langmuir 单分子层吸附理论的基础上，提出了多分子层吸附理论，简称为 BET 吸附理论。

1. BET 吸附等温方程式的推导[13]

BET 理论的基本假设为

(1) 吸附可以是多分子层的。该理论认为，在物理吸附中，不仅吸附剂与吸附质之间有范德华引力，而且吸附质分子间也有范德华引力，因此

气相中的分子若碰撞在被吸附的分子上，也有被吸附的可能。所以吸附层可以是多分子层的。这一点与 Langmuir 吸附理论的第一点假设不同。

(2) 只有第一层吸附质分子与固体表面直接接触，第一层的吸附热较大，差不多与化学反应热相当。其余各层的吸附依靠范德华力，其吸附热与吸附质气体的冷凝热相当，因此除第一层外的各层吸附热大致相等。

(3) 固体表面是均匀的。这条假定与单分子层吸附理论相同，主要是为了简化推导而引入的。

根据上述假设，在吸附达到平衡时，固体表面可能有一部分是空白的，而另一部分可能吸附了一层分子、二层分子、…或 i 层分子，甚至∞层分子。设以 S_0、S_1、S_2、…、S_i、…分别表示被 0、1、2、…、i、…层分子所覆盖的面积。如果将表面摊成平面，以图 2－15 为例：

$S_0=3$ 个位置

$S_1=3$ 个位置

$S_2=2$ 个位置

$S_3=1$ 个位置

$S_4=0$ 个位置

$S_5=1$ 个位置

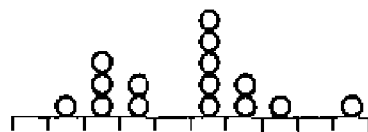


图 2－15 多分子层吸附示意图

到达吸附平衡时，各种分子层覆盖的面积保持一定。例如从空白面积 S_0 来看，吸附到 S_0 上的速率要和从 S_1 层解吸的速率相等。在这种动态平衡的情况下，空白面积也就保持不变。

在 S_0 上的吸附速率与气体的压力以及 S_0 的面积成正比。而在 S_1 上解吸速率与在 S_1 上具有大于第一层吸附热 Q_1 能量的分子数以及 S_1 的面积成正比，所以

$$k_{a,1}pS_0=k_{d,1}S_1\exp(-Q_1/RT)$$

式中，Q_1 为第一层分子的摩尔吸附热。此式与 Langmuir 吸附等温式的推导是一样的，只是比例常数 $k_{a,1}$、$k_{d,1}$ 不同。

若有一个分子吸附在 S_1 上，S_1 就减小。若有一个分子自 S_2 解吸，则 S_1 就增加。所以在吸附平衡时 S_1 保持不变，在 S_1 上的吸附速率等于 S_2 上的解吸速率，即

$$k_{a,2}pS_1=k_{d,2}S_2\exp(-Q_2/RT)$$

同理，从各层的吸附平衡可逐一写出：

$$k_{a,3}pS_2 = k_{d,3}S_3\exp(-Q_2/RT)$$

……

$$k_{a,i}pS_{i-1} = k_{d,i}S_i\exp(-Q_i/RT) \qquad (2-31)$$

所以单位质量吸附剂的总面积应当是

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$$

相应地，吸附平衡时被吸附气体的总体积是

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} iS_i$$

式中，V_0 是在单位面积表面上覆盖一层分子时所需气体的体积。根据以上两式得

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{V}{SV_0} = \sum_{i=0}^{\infty} iS_i / \sum_{i=0}^{\infty} S_i \qquad (2-32)$$

式中，V_m 的定义和 Langmuir 吸附等温式中的 V_m 相同，表示单位质量吸附剂的表面覆盖满单分子层时的吸附量。因此这里的覆盖度 θ 可以大于 1。由于只有第一层的吸附质分子与固体表面接触，面自第二层起，吸附质只与自身分子接触，因为范德华引力的有效距离很小，故自第二层以上的分子不受固体表面引力的影响，或影响很小。根据假设(2)：

$$Q_2 = Q_3 = \cdots = Q_i = \cdots = Q_L$$

式中，Q_L 是吸附质的液化热。这就是认为，自第二层以上的吸附热都等于吸附质的液化热，即认定自第二层以上分子的解吸、吸附的性质和液态吸附质的蒸发、凝聚是一样的。换言之，就是将第二层以上的吸附质看作是液体：

$$k_{d,2}/k_{a,2} = k_{d,3}/k_{a,3} = \cdots = k_{d,i}/k_{a,i} = \cdots = g$$

式中，g 是常数。若令

$$y = \frac{k_{a,1}p}{k_{d,1}}\exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right) \qquad (2-33)$$

$$x = \frac{p}{g}\exp\left(\frac{Q_L}{RT}\right) \qquad (2-34)$$

因此，式(2－31)就变成：

$$S_1 = yS_0$$
$$S_2 = xS_1$$
$$S_3 = xS_2 = x^2S_1$$
$$\cdots\cdots$$
$$S_i = x^{i-1}S_1 = yx^{i-1}S_0 = cx^iS_0 \quad (2-35)$$

式中，

$$c = \frac{y}{x} = \frac{k_{a,1}g}{k_{d,1}}\exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad (2-36)$$

根据以上各式，单位质量吸附剂的总表面积为

$$S = \sum S_i = S_0 + S_1 + S_2 + \cdots + S_i + \cdots = S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} cx^iS_0$$

$$S = S_0\left(1 + c\sum_{i=1}^{\infty} x^i\right) \quad (2-37)$$

在平衡时被吸附气体的总体积为

$$V = V_0\sum_{i=1}^{\infty} iS_i = V_0\sum_{i=1}^{\infty} cix^iS_0 = V_0cS_0\sum_{i=1}^{\infty} ix^i \quad (2-38)$$

将式(2－37)和式(2－38)代入式(2－32)得

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + c\sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (2-39)$$

因为

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sum_{i=1}^{\infty} x_i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

所以式(2－39)可简化为

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (2-40)$$

因为原假设在固体表面上的吸附层可以无限多，所以吸附量不受限制。只有当压力等于气体饱和蒸气压时，即 $p=p^*$，才能使 $V\to\infty$。从式(2-40)知，只有当 $x=1$ 时，V 才趋于无穷大。

根据式(2-33)可得

$$\frac{p^*}{g}\exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right)=1$$

或

$$p^*=g\exp\left(-\frac{Q_L}{RT}\right)$$

$$\frac{p}{p^*}=\frac{p}{g}\exp\left(-\frac{Q_L}{RT}\right)=x$$

这说明 x 就是相对压力。将上式表示的 x 代入式(2-40)得

$$V=\frac{V_m cp}{(p^*-p)[1+(c-1)p/p^*]} \tag{2-41}$$

式(2-41)称为 BET 二常数公式，常数是 V_m 和 c。从式(2-36)得

$$c=\frac{k_{a,1}k_{d,2}}{k_{a,2}k_{d,1}}\exp\left(\frac{Q_1-Q_L}{RT}\right)$$

由此可看出 c 的物理意义。从 k_a 和 k_d 的性质来看，$k_{a,1}\,k_{d,2}\approx k_{a,2}\,k_{d,1}$，所以

$$c\approx\exp\left(\frac{Q_1-Q_L}{RT}\right) \tag{2-42}$$

如能得到 c 值并从表中查得吸附质的液化热 Q_L，就可以计算出第一层(空白层)的吸附热 Q_1。

BET 二常数方程式还可以写成下列直线方程式：

$$\frac{p}{V(p^*-p)}=\frac{1}{V_m c}+\frac{c-1}{V_m c}\frac{p}{p^*} \tag{2-43}$$

从实验测定的数据，用 $p/[V(p^*-p)]$ 对 p/p^* 作图，如能得一直线，说明该吸附体系符合 BET 公式，并且可以通过直线的斜率和截距计算 V_m 和 c。

若吸附发生在多孔性物质上，那么吸附层数就要受到限制。设只有

n 层,因而式(2－39)就要改写成:

$$\frac{V}{V_{\mathrm{m}}}=\frac{c\sum\limits_{i=1}^{n} ix^{i}}{1+c\sum\limits_{i=1}^{n} x^{i}}$$

因为

$$\sum_{i=1}^{n} x^{i}=\frac{x(1-x^{n})}{1-x}$$

$$\sum_{i=1}^{n} ix^{i}=x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sum_{i=1}^{n} x^{i}=x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\frac{x(1-x^{n})}{1-x}\right]$$

所以

$$V=\left(\frac{V_{\mathrm{m}}cx}{1-x}\right)\frac{1-(n+1)x^{n}+nx^{n+1}}{1+(c-1)x-cx^{n+1}} \tag{2-44}$$

式中,除了 V_{m} 和 c 两个常数以外,还有常数 n。因此,式(2－44)称为 BET 三常数方程式。当 $n=1$ 时,式(2－44)就简化为 Langmuir 单分子层吸附等温方程式:

$$V=\frac{V_{\mathrm{m}}cx}{1+cx}=V_{\mathrm{m}}\frac{(c/p^{*})p}{1+(c/p^{*})p}=V_{\mathrm{m}}\left(\frac{bp}{1+bp}\right)$$

当 $n=\infty$ 时,$x^{\infty}=0$,式(2－44)又变成了 BET 二常数方程式。

2. BET 吸附等温方程式的性质及其应用

BET 理论归纳了Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ三种类型的等温吸附规律。当 $n=1$ 时,BET 吸附等温式可用于单分子层吸附等温线。当 $n>1$ 时,随着 c 值的不同,BET 吸附等温方程式应用于类型Ⅱ或Ⅲ的吸附等温线。如果吸附剂与吸附质分子之间的引力大于吸附质液态时分子之间的引力,即 $Q_1>Q_{\mathrm{L}}$,这种情况下吸附等温线是 S 型的,即类型Ⅱ。反之,当液态吸附质分子之间引力大于吸附剂与吸附质分子之间的引力,即 $Q_{\mathrm{L}}>Q_1$,此时就是类型Ⅲ的吸附等温线。

大量实验结果表明,大多数吸附体系,当相对压力在 0.05～0.35 范围内,$p/[V(p^{*}-p)]$ 对 p/p^{*} 作图都是直线。即在 $0.05<x<0.35$ 的范围内,吸附的实验结果都符合 BET 理论。

BET 理论的两个假设是:固体表面是均匀的和同层分子之间没有相互作用力,实质上可归结为吸附热是常数。而事实上,在表面不同位置处的吸附热并不相同。但是对于第一层来说,表面的不均匀性和分子间的

相互作用对吸附热的影响可以部分对消，故 Q_1 近似地保持不变。至于第二层，吸附剂的引力仍起一定作用，而被吸附分子周围的分子比较少，分子间的相互作用和表面不均匀性两个因素对第二层吸附热的影响也可以部分对消，因此 Q_2 也近似不变。所以在相对压力 x 为 0.05 到 0.35 之间(相当于 $\theta=0.5\sim1.5$)，表观上能满足 BET 理论的假设。在相对压力小于 0.05 时，因为相对压力太小，表面的不均匀性就显得突出，如果相对压力大于 0.35 时，可能毛细孔凝聚变得显著起来，均会偏离多分子层吸附平衡。因此，在 $x<0.05$ 和 $x>0.35$ 时，通常体系的吸附不符合 BET 方程式的基本假设，就出现了理论与实验不符的情况[14]。现在利用 BET 理论对几种不同类型的吸附等温线进行说明。

图 2－16 是符合吸附等温线类型 Ⅱ 的吸附体系，是在 77.3 K 下，氮在以 Al_2O_3 为助催化剂的铁催化剂上的吸附等温线[15]。用实验测定吸附数据以验证 BET 理论的有效性。首先以 x 在 0.05～0.35 之间的数据代入二常数公式计算，求得 V_m 和 c 值。然后代入三常数公式，得图 2－16 中的曲线。所得吸附等温线与实验测定的数据，在 $x<0.35$ 的范围内，$n=5,6,7$ 和 ∞ 四条吸附等温线都重叠在一起。当 $x>0.35$ 时，四条等温线开始分离。$n=5$ 时的等温线在 $x<0.58$ 时，曲线与实验数据(即图中圆圈)相重合。当 $n=6$、$x<0.66$ 时，以及当 $n=7$、$x<0.72$ 时，实验点与计算曲线相重合。这表明该催化剂具有各种大小的孔，随着外压的增加，由小孔到大孔逐步地进行吸附，因而有不同的吸附层数。

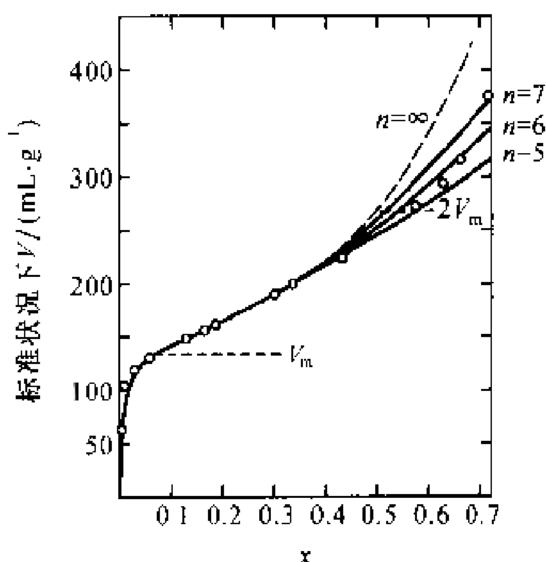


图 2－16　氮在铁催化剂上的吸附等温线(77.3 K)

○代表实验测定值

溴在硅胶上的吸附等温线属于类型Ⅲ，如图2-17所示。Reyerson利用图上的吸附等温线数据，根据式(2-11)得吸附热为32.2 kJ·mol^{-1}，这是单分子层吸附开始时的微分吸附热。至于整个第一层的吸附热很可能小于此值，它近似地等于 Q_L(30.1kJ·mol^{-1})。所以从式(2-42)得 $c=1$。若取 $n=9$，因为硅胶的孔径较大，与 $n=\infty$ 相比，不致导入很大的误差。利用BET公式计算得 $V_m=3.62$ mmol·g^{-1}，如图2-17所示。最后所得硅胶的比表面为470 mL·g^{-1}。而用其他气体(N_2、Ar、O_2、CO_2等)吸附在该硅胶的类型Ⅱ吸附等温线所得的比表面为500 mL·g^{-1}。在同一硅胶上，用不同气体所得的两种类型的吸附等温线，却能得到同样的比表面数值，足以证实多分子层吸附理论的正确性。

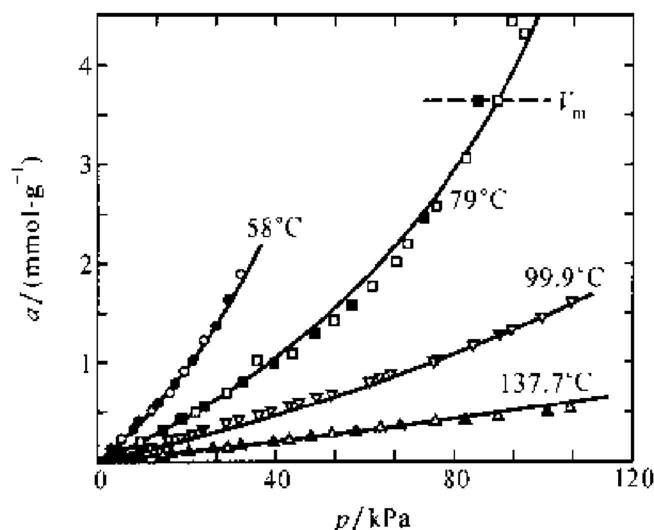


图2-17　溴在硅胶上的吸附等温线

另外图2-17的曲线是用方程式(2-41)画出的吸附等温线，其条件为 $c\leqslant 1$ 或 $Q_1\leqslant Q_L$。图上的点是Reyerson实验所得数据，空白点代表吸附，黑点代表脱附。这表明BET公式不仅正确地表达了类型Ⅲ的吸附等温线，而且还可以从一个温度下的 c 和 V_m 数据计算其他温度的吸附等温线。

图2-18是用BET二常数方程式计算，当常数 c 值由小增大时吸附层数($n=V/V_m$)随相对压力 x 变化的曲线。从图中可以看到，从 $c=200$ 到 $c=0.1$，吸附等温线由类型Ⅱ过渡到类型Ⅲ。对于类型Ⅱ的等温线，随着压力由小到大变化，曲线先是直线上升，然后开始向下弯，经过一

扭转点 B,维持或长或短的一段直线,然后又向上弯。Brunauer 等人将 B 点对应的吸附量视作单分子层饱和吸附量 V_m,如图 2－18 所示。并由此,利用式(2－23)来计算比表面,此即所谓 B 点法。许多实际体系的研究表明,由大多数的Ⅱ型吸附等温线上的 B 点所得的 V_B 值与真正的单分子层饱和吸附量相差不大,一般误差在 10%以内。同时还可以看到,当 BET 方程中的 c 越大,Ⅱ型吸附等温线的转折点越明显,V_B 也易求得;而当 c 很小时,由于转折点不明显,甚至出现Ⅲ型等温线,这样就不能应用 B 点法了。但是大多数固体在低温下对氮的吸附都出现Ⅱ型吸附等温线,所以可得 V_B 值。

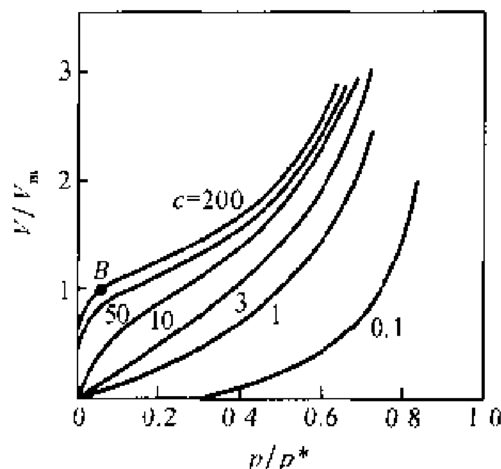


图 2－18　不同 c 值的 BET 吸附等温线

BET 理论的物理图像比较形象和简单,基本上描述了吸附的一般规律,为学术界普遍接受和采用。但是 BET 理论没有考虑到固体表面的不均匀性,从而造成 $x<0.05$ 和 $x>0.35$ 时理论和实验结果的偏差。另外,在推导时假定被吸附分子之间无作用力,可是却假定上下层分子之间的范德华力引起多分子层吸附,这一点也令人难以接受。类型Ⅳ和类型Ⅴ的吸附等温线,除了多分子吸附外,尚有毛细管凝结作用,有人在 BET 理论的基础上推导了四常数方程式来说明。由于太复杂,而且实用价值不高,就不再介绍。总之,BET 理论没有考虑到表面的不均匀性和分子之间的相互作用,这两点正是近代吸附理论要解决的问题。

2.7　固体比表面的测定

1. 从吸附量计算比表面

多孔性固体材料的比表面数据是表面性质的重要参数,因为固体的各种性能与比表面的大小有密切关系。前已述及,在 x 为 0.05～0.35

之间测定几点吸附量，然后按 BET 二常数公式，式(2－41)得

$$\frac{x}{V(1-x)}=\frac{1}{V_{m}c}+\frac{c-1}{V_{m}c}x \qquad (2-45)$$

用 $x/V(1-x)$ 对 c 作图，可以得到一直线，其斜率为 $a=(c-1)/V_{m}c$，截距是 $b=1/V_{m}c$，由斜率和截距可以求得单分子层的饱和吸附量：

$$V_{m}=\frac{1}{a+b} \qquad (2-46)$$

由 V_m 及每一个被吸附的分子在吸附剂表面上所占有的截面积 σ，即可求出单位质量固体样品所具有的表面积。比表面积可由式(2－23)，表示为

$$S=\frac{V_{m}}{V_{0}}N_{A}\sigma \qquad (2-47)$$

式中，σ 为一个吸附分子所占的面积。目前国际上公认以低温下吸附氮作为标准方法，通过精确测定，氮的截面积为 $16.2\times10^{-20}m^2$[16]。

例如，用容量法，在液氮温度下(－195 ℃)测定液氮在硅胶上的吸附量。以 $p/V(p^*-p)$ 对 p/p^* 作图，得一直线，如图 2－19。自直线求得斜率及截距为

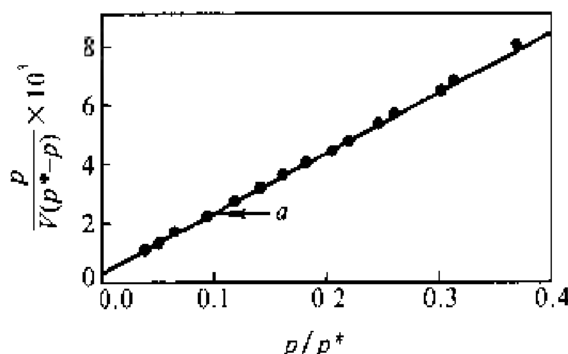


图 2－19　比表面计算示例

$$a=20.2\times10^{-3}=\frac{(2.25-0.23)\times10^{-3}}{0.100}$$

$$b=0.23\times10^{-3}m^3$$

根据式(2－23)计算比表面：

$$S=4.90\times10^{-2}\times6.02\times10^{23}\times16.2\times10^{-20}/(2.24\times10^{-2})$$

$= 2.13\times10^{5}\ \mathrm{m^{2}\cdot kg^{-1}}$

为简便计，可采用"一点法"来测定比表面。因为大多数固体对氮的吸附热比较大，从式(2-42)知，$Q_1 > Q_L$，所以常数 $c\gg1$。由于 c 很大，所以在 BET 图上截距 b 就很小，忽略不计不致引起很大误差。因此可以采用一点法测比表面，此时

$$V_m = \frac{1}{a+b} \approx \frac{1}{a}$$

实验时只要在 x 约为 0.2 附近测定一点吸附量，将此点计算值与原点相联成直线，其斜率的倒数就是 V_m。因此不必作图，只要直接由 x 和 V 按下式计算 V_m：

$$V_m = V(1-x) \qquad (2-48)$$

一点法和多点作图法所得结果相比较，误差一般不超过 5%。

2. 固体表面吸附分子的截面积

测定固体比表面的准确度不仅取决于实验测定的 V_m 值，而且和确定的 σ 值有关。可是在固体表面上吸附质分子的截面积难于准确测定，因为一种吸附质分子不仅在各种固体表面上的截面积不同，而且同一种吸附质分子在同一种固体表面的不同几何位置上，它的截面积也不尽相同。即使是理想晶体，在不同晶面上的吸附性能也会不同。何况，实际固体表面的结构与制备方法等条件有关。一般固体表面都具有各种大小不同的孔隙，对于各种大小不同的分子具有选择吸附(筛吸)作用，所以要确定一种吸附质的实际截面积是困难的。由于确定 σ 值的困难，引起测定固体比表面的偏差可达 10%～20%。而测定 V_m 值的偏差仅在 5% 以内。为了减少偏差，可采用同一种吸附质，确定某一个 σ 值来计算比表面，这样才有可能比较各种吸附剂比表面的相对大小。目前，国际上规定，低温下吸附的氮分子 $\sigma = 16.2\times10^{-20}\mathrm{m^2}$。如果由于实验条件不同以及研究各种类型的吸附剂，还会采用其他各种吸附质，例如 Ar、$n-C_4H_{10}$、CCl_4、C_6H_6、H_2O 等等。为了取得比较一致的标准，用吸附参比法来确定它们的截面积(最好用无孔的晶体)。分别进行低温下氮和另一种吸附质 X 的单分子层饱和吸附量的测定。吸附质 X 分子的参比截面积：

$$\sigma(X) = \sigma(N_2)n(N_2)/n(X) \qquad (2-49)$$

式中，$\sigma(N_2)$、$\sigma(X)$分别为氮和另一种吸附质分子截面积，$n(N_2)$和$n(X)$分别为以物质的量表示的氮和另一种吸附质的单分子层饱和吸附量。

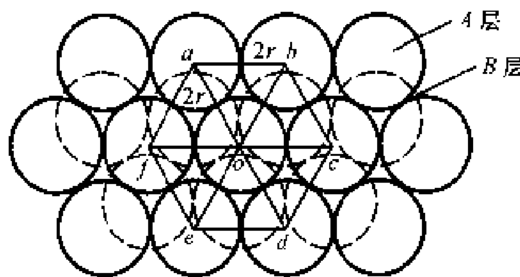
目前通用的$\sigma(N_2)$值是用液体密度法确定的。[15] 假设分子呈球形，吸附质在表面上的堆积是按照最紧密堆积排列。由此导出用吸附质的液态密度计算分子截面积的方程式为①

$$\sigma = 1.091 \times \left(\frac{M}{N_A\rho}\right)^{2/3} \tag{2-50}$$

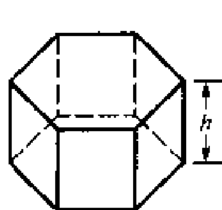
式中，M和ρ分别是吸附质的摩尔质量和液态密度。在 −195 ℃时，氮的液体密度$\rho = 0.808 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，代入式(2−49)计算得

---

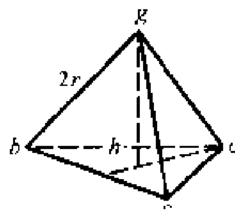
① 式(2−50)的推导：半径为r的球形分子按六方最紧密堆积排列，如图(a)所示，实线的圆表示A层的吸附分子，虚线的圆表示B层的吸附分子，正六边形的每一边长等于分子的直径$2r$，其面积为$6 \times (1/2) \times \sqrt{3}r \times 2r = 6r^2$。以$o$为中心的分子全部都在此正六边形中，但是以$a$、$b$、$c$、$d$、$e$及$f$为中心的六个分子，各个分子仅有每个分子的1/3为该正六边形占有，所以在正六边形内共有3个分子，每个分子占有的面积为$\sigma = (1/3) \times 6\sqrt{3}r^2 = 2\sqrt{3}r^2$。对吸附层的整个空间来说，其重复单位是正六方体，如图(b)所示。它的体积是$V = 6\sqrt{3}r^2h$。柱高h是第一层与第二层球心平面的垂直距离，可以从图(c)的正四面体的高求得。正四面体的四个顶点是：b、c、o和g的四个球的球心，其边长为$2r$，所以$h = 4\sqrt{2}r/\sqrt{3}$，那么$V = 24\sqrt{2}r^3$。而每个分子所占体积是$4\sqrt{2}r^3$。从液体密度可以计算一个分子的平均体积是$M/(N_A\rho)$，因此：$4\sqrt{2}r^3 = M/(N_A\rho)$，求得$r = [M/(4\sqrt{2}N_A\rho)]^{1/3}$，所以分子的截面积为$\sigma = 2\sqrt{3}\left(\frac{M}{4\sqrt{2}N_A\rho}\right)^{2/3} = 1.091\left(\frac{M}{N_A\rho}\right)^{2/3}$。



(a) 六方密堆积方式的吸附层平面示意图



(b) 分子平均体积



(c) 四个球心组成正四面体

$$\sigma(N_2)=16.2\times10^{-20}m^2$$

确定各种吸附分子的截面积最常用的方法是液体密度法和吸附参比法等。目前文献中共收集了106种吸附质分子的参比截面积，这里介绍常用的几种化合物的截面积值，见表2－2。

表2－2　推荐的分子截面积值

吸附质	温度/℃	每个分子表面的截面积 $\sigma/(10^{-20}m^2)$			
		所有的实验平均值	无孔吸附剂所得平均值	液体密度法	推荐值
Ar	－195，－183	14.7＋4.1	14.1±4.4	13.8	13.8
Kr	－196	20.3±3.3	20.2±2.6	－	20.2
Xe	－184	23.2±6.7	23.2±6.7	18.6(－109℃)	－
H_2O	25	12.5±6.5	－	10.5	12.5
CH_3OH	20－25	21.9±9.0	－	18	－
C_2H_5OH	25	28.3±11.2	－	23.1	－
$n-C_4H_{10}$	0	44.8±9.8	44.4±8.1	32.3	44.4
C_6H_6	20	43.6±9.8	43.0±6.0	32	43.0

通过对固体表面吸附分子截面积的确定，可以看出，固体比表面值具有一定相对性。因此，各种固体比表面的数值都应注明测定的方法和所采用吸附质的截面积值。

2.8　多孔性固体的吸附与凝聚

绝大多数的吸附剂都是多孔性的，除了孔径具有分子大小的分子筛和部分微孔吸附剂外，它们都表现出Ⅳ或Ⅴ两种类型的吸附等温线，如图2－10中的类型Ⅳ和Ⅴ。在中等的相对压力附近会发生毛细孔凝聚现象，临近饱和蒸气压时，吸附等温线渐趋水平。随着孔径不同，在不同的相对压力下毛细孔的凝聚量也不一样，因而表现出在中等相对压力范围内吸附等温线的斜率不同，毛细孔凝聚量也不一样。而且脱附等温线与吸附等温线往往不重复，形成滞后现象，参见图2－22所示。因此可以根据它们的吸附－脱附等温线来分析孔结构。

1. 毛细凝聚与 Kelvin 方程

多孔性面体的毛细孔能使吸附质凝聚的原因可由 Kelvin 方程[即式

(1－37)得知：

$$r=-\frac{2\sigma V_{m}\cos\theta}{RT\ln(p_{r}/p_{0})}$$

它表明了弯曲液面的曲率半径 r 越小，与其所平衡的液体蒸气压 p_r 越小。在蒸气压比较低的情况下，固体表面上就吸附了一层或一层以上的吸附质分子，使吸附剂基本上形成了由吸附质分子铺满表面的毛细孔。当蒸气压大于 p_r，在相应毛细孔的弯曲液面上就产生气体的凝聚。在这种情况下，可以假定多孔性固体能被液体吸附质所润湿，因此 $\theta=0$。将式(1－36)写成：

$$r_{K}=-\frac{2\sigma V_{m}}{RT\ln(p_{r}/p_{0})}=-\frac{2\sigma V_{m}}{RT\ln x_{球}} \qquad (2-51)$$

这时弯曲液面的曲率半径等于毛细孔的半径，称为 Kelvin 半径，用 r_K 表示，以区别于真正的毛细孔半径 r。因为毛细孔壁已经吸附了气体，如图 2－20 所示，若吸附层厚度为 t。则

$$r=r_{K}+t \qquad (2-52)$$

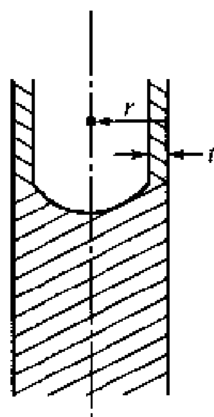


图 2－20 圆柱形孔的气－液平衡

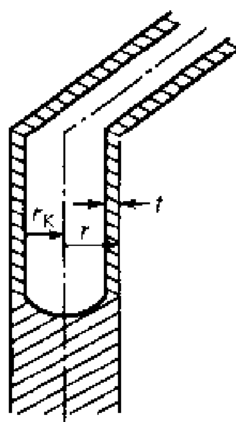


图 2－21 在平行板间的气－液平衡

Kelvin 公式可知，孔半径愈小，能发生凝聚的蒸气压也就愈低。所以，当吸附剂含有一系列各种不同大小的毛细孔时，则随着蒸气压的增加，吸附剂上的毛细孔由小到大逐步被凝聚液装满，吸附量就随之增加。

如果液－气平衡是发生在距离为 $2r$ 的两平行板间，气－液界面是一个半径为 r 的圆柱面，如图 2－21 所示。与上述假设相同，在 $\theta=0°$时

得到：

$$r_K = -\frac{\sigma V_m}{RT\ln x_{柱}} \tag{2-53}$$

比较式(2－51)和式(2－53)，可以看出，当 r_K 相同时，与圆柱形孔所平衡的相对压力 $x_{球}$(液面是半球面)比平行板孔的 $x_{柱}$(液面为半圆柱面)小。因此，从凝聚气体的能力来看，圆柱形孔比平行板孔要强。

2. 吸附－脱附等温线的滞后圈

在测定吸附－脱附等温线的实验时，首先逐渐增加吸附质的蒸气压，测得多孔性固体的吸附等温线，然后再逐渐降低蒸气压，测定脱附等温线。实验结果表明，在中等或较高的相对压力范围内，吸附线与脱附线一般不重合。如图 2－22 所示，图中 *obce* 是吸附等温线，*efbo* 是脱附等温线，在低压部分(*ob* 段)吸附线与脱附线相重合。不重合部分称为滞后圈。在滞后圈内的同样相对压力 x'下，相应的吸附平衡的吸附量 a_a 小于脱附平衡的吸附量 a_d。而在同样的吸附量下，吸附平衡的相对压力 x''要大于脱附平衡的相对压力 x'。

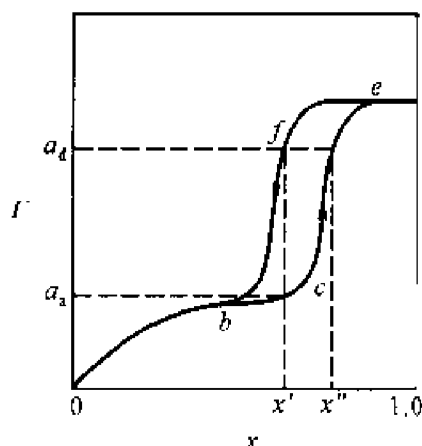


图 2－22　吸附－脱附等温线的滞后圈

早期测定滞后圈的实验数据往往不重复，一般认为滞后圈的产生是由于表面上杂质引起的。但是大量实验结果证实了滞后圈的形成并不是杂质引起的，而是反映了孔结构的本质。测准滞后圈上的吸附量，关键在于要维持恒定的吸附质蒸气压。

实际上吸附剂孔的形状是千姿百态的，由于毛细孔的形状不同，可产生各种形状的滞后圈。目前只能通过各种模型孔来说明滞后圈的形成。

大致有三种情况[17,18]：

(1) 一端封闭的孔。在毛细孔中随着相对压力增加，凝聚过程所形成的弯曲面变化和随着相对压力减少时蒸发过程所形成的弯曲面变化正好可逆，所以吸附等温线与脱附等温线重叠，不产生滞后圈。

(2) 两端开口的圆孔或平行板孔。在吸附时凝聚发生在圆柱状液面上。根据式(2－53)可以推算出凝聚时的相对压力。

$$x_{柱}=\exp\left[-\frac{\sigma V_{m}}{RTr_{K}}\right]$$

而在蒸发时,气－液界面是半球面,根据式(2－51),相对压力为

$$x_{球}=\exp\left[-\frac{2\sigma V_{m}}{RTr_{K}}\right]$$

以上两式的 r_K 一样时,$x_{柱}^2=x_{球}$,因为 $x<1$,所以总是 $x_{球}<x_{柱}$,这说明对这类同样大小的孔,发生凝聚时的相对压力比蒸发时的相对压力大,因而产生吸附与脱附不可逆的滞后圈。

(3) 细颈瓶状的孔。凝聚从瓶底开始,直到凝聚液体装满至瓶颈,而蒸发是从小瓶颈口开始。瓶底凝聚所对应的相对压力比瓶颈蒸发时所对应的相对压力大,因而也形成滞后圈。

现在人们根据这些现象来解释大多数多孔固体的吸附和脱附等温线总有滞后圈的原因。其实,固体的微孔结构远为复杂,不仅决定于构成吸附剂的微粒的形状,而且与他们堆积的方式有关。所以在实际测定中,从实际观点出发,通常都采用柱状孔等效模型来处理。

3. 孔径分布的计算

由于多孔性固体的形状很不规则,孔的大小也各不相同,因此通常采用孔的大小分布来表示,简称为孔径分布。通常孔径分布用 dV/dr 对 r 作图曲线来表示,其中 V 是吸附量,用吸附质的液体密度将 V 换算成孔体积。

由吸附等温线计算孔径分布的方法很多,这些方法原则上相似,大同小异,这里介绍常用的 Dollimore 方法[19]。此法认为,脱附时除了毛细凝聚液的蒸发量外,还有毛细孔壁多分子层吸附膜的减薄量。也就是说,当相对压力降低(或升高)时,吸附量的减少(或增加)并不完全是相应大小毛细孔的蒸发量(或凝聚量),而是包括了更大的毛细孔内多分子层吸附膜的减薄量(或增厚量)。设相对压力由 x_n 降至 x_{n+1} 时,吸附量由 V_n 降至 V_{n+1},则测定的脱附量为 $\Delta V_n=V_n-V_{n+1}$。实际上 ΔV_n 是由两个部分组成,其一是在 x_n 到 x_{n+1} 相对压力范围内相应的 Kelvin 半径为

$r_{K,n}$到$r_{K,n-1}$内的毛细管凝聚液的蒸发量ΔV_c;其二是大于$r_{K,n}$孔内多分子层吸附膜的减薄的脱附量ΔV_m。即

$$\Delta V_n = \Delta V_c + \Delta V_m \tag{2-54}$$

图 2－23 是ΔV_c和ΔV_m的示意图。

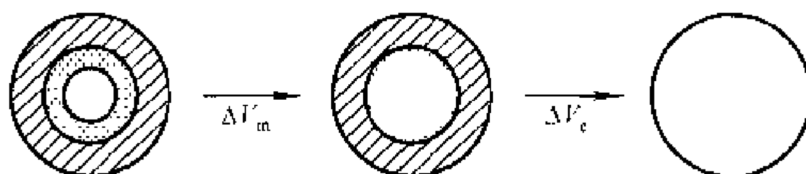


图2－23　ΔV_c和ΔV_m的示意图

由式(2－53)计算得到等效圆柱孔径r_K值,再用氮气在低温下测定固体吸附量,以求得孔径。在－196 ℃(77K)时氮的V_m和σ分别为 34.65 $cm^3 \cdot mol^{-1}$和$8.85 \times 10^{-3} J \cdot m^{-2}$。所以

$$r_K = (-9.53/\ln x) \times 10^{-10} m \tag{2-55}$$

另一方面,多分子层吸附膜的厚度t与x有关,根据从无孔固体材料测定的结果,所得的经验公式为

$$t = t_m(-5/\ln x)^{1/3} \tag{2-56}$$

式中,t_m为吸附的单分子层的厚度,对子氮$t_m = 4.3 \times 10^{-10}$m。

根据上述公式,可以计算出吸附氮的有关数据,这些数据是指相对压力下的吸附层厚度和 Kelvin 半径等。把这些数据列成表 2－3 后,就作为计算孔径分布的基础。

欲求得孔径分布曲线,必需求得孔半径在r_n到r_{n+1}之间毛细孔的真实体积ΔV_p。然后由$\Delta V_p/\Delta r$对平均孔半径r_p作分布曲线。ΔV_c是指孔内有多分于层吸附膜时孔的体积,如果多分了层都脱附干净,就是相应的真实体积ΔV_p。再以$\Delta V_p/\Delta r$对r_p作图,即得孔的微分分布曲线,见图 2－24。

日前,测定吸附等温线是很费时的,孔径计算也很繁琐,而且用上述方法计算孔径也仅仅是等效的柱状模型孔径,同时也以脱附线为依据。所有这些理论上的假设与实际情况总还有偏离,因此用各种方法到的孔

表 2－3 毛细管凝聚法测孔分布的标准数据表

相对压力 p/p_0	吸附层度 t/nm	Kelvin 半径 r_K/nm	孔半径 r/nm	吸附层厚度差 Δt/nm	平均孔半径 r_p/nm
0.894	1.523	8.477	10.0	—	—
0.881	1.465	7.535	9.0	0.058	9.5
0.866	1.401	6.599	8.0	0.064	8.5
0.854	1.332	5.668	7.0	0.069	7.5
0.818	1.256	4.744	6.0	0.076	6.5
0.780	1.169	3.831	5.0	0.087	5.5
0.754	1.121	3.379	4.5	0.048	4.75
0.722	1.069	2.931	4.0	0.052	4.25
0.682	1.012	2.488	3.5	0.057	3.75
0.628	0.949	2.051	3.0	0.063	3.25
0.556	0.878	1.622	2.5	0.071	2.75
0.538	0.862	1.538	2.4	0.016	2.45
0.519	0.846	1.454	2.3	0.016	2.35
0.499	0.830	1.370	2.2	0.016	2.25
0.477	0.813	1.287	2.1	0.017	2.15
0.453	0.795	1.205	2.0	0.018	2.05
0.428	0.777	1.123	1.9	0.018	1.95
0.401	0.758	1.042	1.8	0.019	1.85
0.371	0.738	0.962	1.7	0.020	1.75
0.340	0.717	0.883	1.6	0.021	1.65
0.306	0.695	0.805	1.5	0.022	1.55
0.270	0.672	0.728	1.4	0.023	1.45
0.232	0.648	0.652	1.3	0.024	1.35
0.192	0.622	0.578	1.2	0.026	1.25
0.152	0.595	0.505	1.1	0.027	1.15
0.111	0.566	0.434	1.0	0.029	1.05
0.074	0.534	0.366	0.9	0.032	0.95

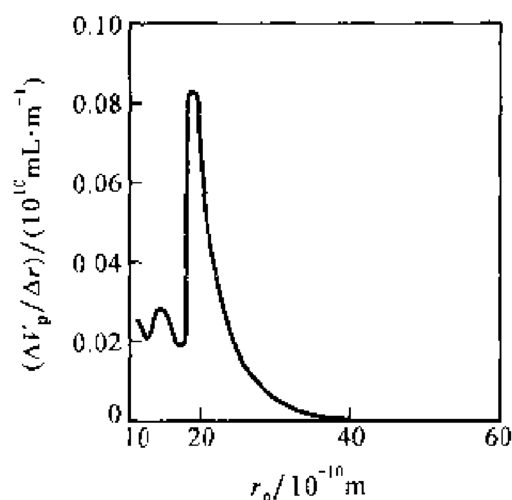


图 2－24 硅胶孔径分布曲线

径分布只有一定的相对可信度。这些都是目前所有孔径分布计算存在的共同问题。

4. 压汞法测定孔径分布

用吸附法测定固体孔径分布的最适宜范围大约在几十纳米以下，在10纳米以上采用压汞法测定比较方便。有些孔的半径在纳米以下，称为微孔。微孔的吸附情况既不是毛细孔凝聚，也不是多分子层吸附，而是毛细孔填充，就是吸附质分子在微孔中作有限层吸附，所以吸附等温线不产生滞后圈。测定孔径分布应当选用其他方法。1968 年 Brunauer[20]提出微孔结构分析法，简称 MP 法，是目前较常用的微孔结构分析方法之一。

实验是在一个特制的汞孔度计中进行，它包括样品管和可抽真空的特殊形状的玻璃管。图 2－25 是孔度计的样品管示意图，其上部是一支内径约为 2～3mm 的毛细管，内装一条 U 形铂丝，毛细管下端是样品管瓶。当样品装好后，将样品管放入瓶底，把系统抽真空后，转动汞孔度计，使样品管口浸没在汞中。然后放入气体加压，使汞压入样品的毛细孔内，被压到孔内的汞体积可以由露出汞面的铂丝的电阻变化求出。

由于汞对固体表面不润湿，表面张力阻碍汞进入固体的毛细孔内。但是通过加压可以克服毛细孔的阻力，把汞压入毛细孔。毛细孔阻力和外压之间关系[即式(1－27)]为

$$p = -\frac{2\sigma\cos\theta}{r}$$

此式表示在一定外压 p 下，汞被压入等效半径为 r 的毛细孔，所以是压汞法的基本方程式。因为固体与汞的接触角 θ 都大于 90°，所以式(1－27)前加了负号，水银表面张力为 $480\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$，一般 $\theta\approx140°$。在式(1－27)中，对不同固体 $2\sigma\cos\theta$ 值变化不大，为方便计直接取 $0.75\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$对最终结果不会造成太大误差。则式(1－27)可简化为

$$r = 0.75\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}/p \tag{2-57}$$

式中，r 和 p 的单位分别为 m 和 Pa。

以 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}r = V(r)$表示孔径分布函数。面孔体积($V$)是随压力改变的。所以

$$V(r) = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}r}$$

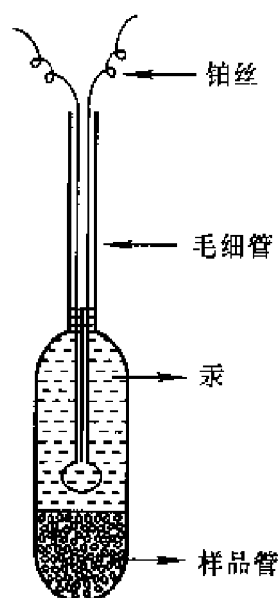


图 2-25　汞孔度计中的样品管示意图

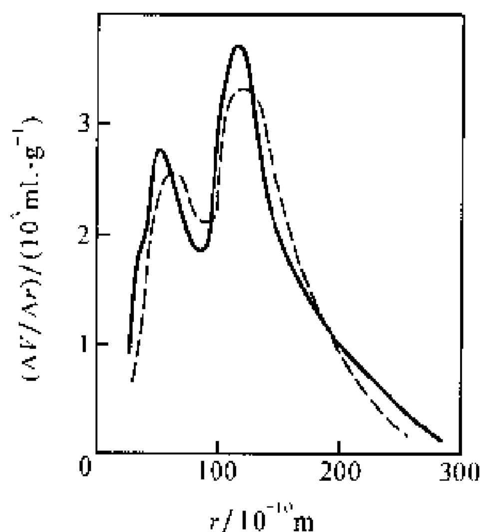


图 2-26　用吸附法(实线)和压汞法(虚线)测定活性炭孔径分布图

根据式(2-57)可以得到:

$$V(r)=\frac{p}{r}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\right)=\frac{p^2}{0.75\text{N}\cdot\text{m}^{-1}}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\right) \tag{2-58}$$

用实验测得 $V-p$ 曲线,即压入孔内的汞体积对压力的曲线。可由 $V-p$ 曲线求 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}p$ 值。将 p 和 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}p$ 值代入上式即可求得 $V(r)$。用 $V(r)$ 对 r 作图,即得孔径分布曲线。当外压加到 70 MPa 时,可测得孔径>10 nm 以上孔的分布。孔径小于 10 nm 的孔分布,用毛细管凝聚法比较合适。图 2-26 是比较压汞法与吸附法测得的孔径分布,可以说,两者基本上相似。图中实线是活性炭吸附 N_2,用 Dollimore 方法计算的,虚线是用压汞法测定的。

5. 分子筛[21]

分子筛是一类人工合成的、具有骨架结构的硅铝酸盐晶体。其化学组成可用下式表达:



$$(M^{n+})_{2/n}O\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O$$

M 可以是金属离子,也可以是有机胺或复合离子。n 是 M 的价数,x 是

SiO_2的物质的量，也是SiO_2和Al_2O_3的摩尔比，又称硅铝比。y是水的物质的量。

因为分子筛的硅铝比可以在一定范围内变化，并可变换各种金属离子，例如：Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等，因此分子筛的种类达几十种之多。常用的有A型、X型、Y型和丝光沸石，它们的硅铝比依次分别为：1.5～2、2.1～3.0、3.1～6.0和9～11。一般硅铝比不同，分子筛的抗酸性、热稳定性以及催化活性等也都不同。硅铝比越大，则耐酸性和热稳定性越高。

虽然各种分子筛具有不同的晶体结构，但是它们的基本结构单位都是硅氧和铝氧四面体。由于每个氧原子为相邻两个四面体所共用（称为氧桥），因此，硅氧四面体SiO_4中，硅和氧的化合价相等。而在铝氧四面体AlO_4中，因为铝是+3价，所以四面体带负电，因此金属离子M起着保持分子筛电中性的作用。

四面体通过氧桥相互连接形成环。由四个四面体组成的环称为四元环。此外还有五元环、六元环、八元环、十二元环以及十八元环等。环上的四面体通过氧桥再相互连接，便构成三维骨架的孔穴（又称笼或空腔）。例如，菱沸石（$CaAl_2Si_4O_{12}$）具有直径为1 nm的孔穴和直径为4 nm的孔口，如图2－27所示。因此，单原子气体、双原子气体、水和正烷烃等分子都可以进入它的孔穴而被吸附，而其他较大的分子则不能进入。这就是分子筛能起筛吸作用的结构条件，也是分子筛名称的由来。

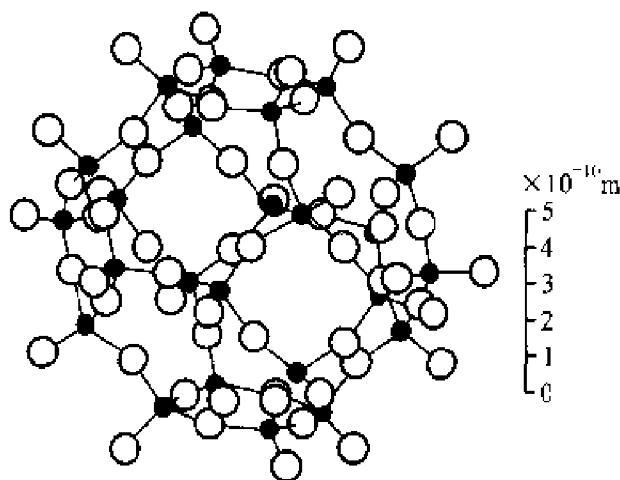


图2－27　$(Al,Si)O_4$四面体排列所形成的立方八面笼（长石和沸石中）

分子筛的吸附作用主要是物理吸附，有时也有化学吸附。其吸附作用不仅在表面上进行，而且深入到分子筛结构的内部。因此与其他吸附相比，分子筛的吸附有选择性强和效率高两大特点。

分子筛的选择吸附特性是源于被吸附分子的大小和形状的不同。分子筛结构内的孔穴和孔道相互沟通。孔穴的空间占沸石晶体体积的50%以上，并且孔径大小均匀、固定，与通常分子的大小相当。它的孔径随结构类型、阳离子的种类和数量而变化。其孔穴的直径一般在0.6～1.5 nm之间，孔径约在0.3～1.0 nm之间。表2－4列举了几种常用的分子筛的有效吸附孔径，以及它们所能吸附的最大分子，若分子直径大于分子筛的孔径就不被吸附。表2－5还比较了分子筛与一般吸附剂（如硅胶、活性炭）的选择吸附性能，在室温下5A型分子筛对正丁烷有较大吸附量，而对苯和异丁烷的吸附量很小。但是硅胶和活性炭对这二者的吸附量没有很大差别。所以5A型分子筛在正丁烷、异丁烷和苯的混合物中不具有选择性吸附。同样，从表中所列数据，在正丁醇、仲丁醇和异丁醇的混合物中5A型分子筛能选择吸附正丁醇，而硅胶、活性炭却不行。

表2－4　分子筛的有效吸附孔径

沸石类型	SiO_2/Al_2O_3	孔直径 d/nm	分子	分子直径 d/nm
KA(3A)	2.0	0.3	水	0.27～0.32
NaA*(4A)	2.0	0.42	苯	0.65～0.68
CaA(5A)	2.0	0.50	正丁烷	0.49
NaX(13X)	2.5	0.90	三丙烷	0.81～0.91
CaX*(10X)	2.5	0.80	1,3,5－三乙苯	0.82～0.85
NaY	4.5～5.0	0.90	1,3,5－三乙苯	0.82～0.85
NaK毛沸石*	6.6	0.45～0.54	苯	0.65～0.68
Na丝光沸石*	10	0.4	苯	0.65～0.68
H丝光沸石	10	0.9～1.0	二氟丁烷	1.02

* 对第四列的分子不吸附。

表2－5　分子筛对有机物的选择吸附（25 ℃）

吸附质	压力 p/kPa	吸附量（g吸附质/100 g吸附剂）		
		5A型分子筛	硅胶	活性炭
正丁烷	6.3	9.8	3.4	24
异丁烷	13.1	0.5	4.8	26
苯	6.7	0.5	3.5	44
正丁醇	0.27	12.6	27	39
仲丁醇	0.40	1.4	21	21
异丁醇	0.20	0.3	25	24

显然，只有那些直径比较小的分子才能通过沸石的孔道而被吸附，而构型比较大的分子由于不能进入沸石孔穴，就不被吸附。

分子筛的另一性能是对于极性分子和不饱和分子有很高的亲和力；在非极性分子中，对极化率大的分子也有较高的亲和力。所以分子筛可以对各种极性和不饱和程度不同的气体进行选择性吸附；而对非极性分子的吸附量随着极化率的增大而增加。

分子筛的另一特点是具有高效吸附性。沸石分子筛对于 H_2O、NH_3、H_2S 和 CO_2 等高极性分子有很高的亲和力，特别是对于水，在低分压或低浓度、高温等条件下，吸附量仍然很大。表 2－6 是各种吸附剂在不同温度下吸水量的比较，可以看出分子筛在较高温度下仍能吸附相当数量的水分，而活性氧化铝、硅胶等的吸附能力已基本丧失。分子筛之所以具有高效吸附能力，是由于孔穴或孔道上的分子受到来自各方向的、叠加的孔壁场作用力（色散力）。另外，由于分子筛的孔穴中含有阳离子，而骨架氧带有负电荷，所以在阳离子周围形成了较强的静电场。这样，色散力和静电力的加和造成分子筛具有特别强的吸附能力。也正是因为静电力的作用，对于极性、不饱和的和易极化的分子具有优先的选择吸附作用。目前，分子筛在吸附、分离和催化等领域获得了广泛的应用。

表 2－6 不同温度下几种吸附剂的吸水量（质量分数／%）

吸附剂	温度／℃						
	25	50	75	100	125	150	250
分子筛	22	21	18.5	15	9	6	3.5
氧化铝	10	6	2.5	<3	<1	~0	
硅胶	22	12	3	<1	~0		

2.9 化学吸附与催化作用

化学吸附与物理吸附的根本区别，在于前者是吸附质粒子与吸附剂表面之间形成化学吸附键，构成表面配合物；这种吸附键的强度与一般化学键差不多。

在多相催化反应过程中，催化剂表面的化学吸附是个关键步骤。因此化学吸附和催化作用往往是紧密联系在一起的研究课题。过去研究化

学吸附是为了搞清楚催化机理。近年来，随着超高真空技术的发展，以及各种波谱和衍射技术的联用，尤其是低能电子衍射技术（LEED）的出现，使得化学吸附的研究进入了分子水平。例如，在 Ni 的（110）面上氧是以氧原子排成（2:1）网络的化学吸附；而一氧化碳以 CO 分子排成（1:1）网络的化学吸附。因而，目前化学吸附的研究工作不但加深了对催化过程的了解，而且已发展成为表面化学的独立新领域。以下将通过吸附位能图和吸附态的简要讨论，来阐明化学吸附和催化作用的一般原理。

1．吸附位能图

化学吸附与化学反应相似，参加反应的分子或原子要具有一定的活化能才能被吸附。催化剂对反应分子的化学吸附所起的催化作用，往往是表现在改变反应机理和降低活化能。这可以通过吸附位能图得到说明。图 2－28 是氢在镍表面上的化学吸附和物理吸附的位能曲线。图的纵坐标是位能，横坐标是与镍表面的距离 r。其中 $p'ap$ 线为物理吸附曲线，它表明氢分子向镍表面靠近时，位能与距离之间的变化规律。体系位能的零点选在氢距镍表面无穷远处的能态。当 H_2 向镍表面靠近时，以吸引力为主，位能沿着 $p'a$ 而降低；到达 a 点时位能最低，这时氢与镍表面靠范德华引力结合。如果越过 a 点使氢继续向镍表面靠近，则位能沿 ap 线反面升高，这主要是由于氢与镍之间原子核正电排斥力增大的结果。在 a 点上形成氢分子在镍表面上的物理吸附，相应于零点状态，物理吸附放的热是 Q_p。Q_p 的大小与吸附质的液化热差不多，温度稍高就容易脱附。在 a 点，氢分子与镍表面的距离约 0.32 nm，这相当于镍原子的范德华半径 0.205 nm 和氢分子的范德华半径 0.15 nm 之和，如图2－28所示。

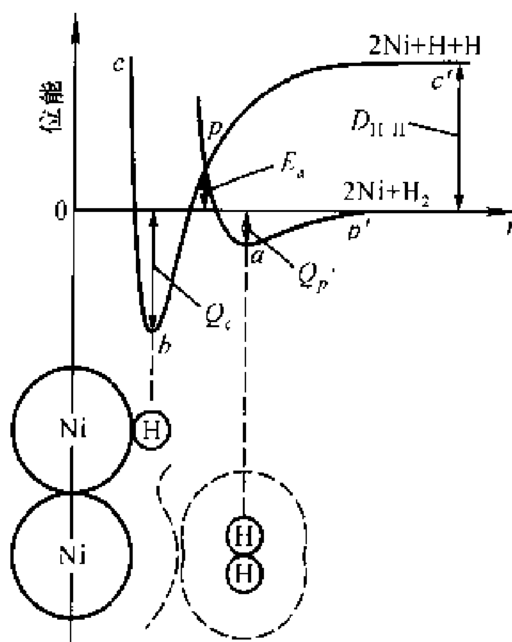


图 2－28　物理吸附和化学吸附的位能曲线图

曲线 $c'pbc$ 表示氢原子在

镍表面上的化学吸附位能变化曲线。氢分子解离成氢原子时需要解离能 D_{H-H}，所以在曲线的起点 c' 处，体系的位能比零点能高 D_{H-H}。当氢原子逐渐靠近镍表面时，体系的位能沿 c' 线经最低点 b、然后又随距离的减少，而急剧上升，这也是由于原子核之间的正电排斥作用。在 b 点，形成稳定体系，这时氢原子与镍表面原子形成化学吸附键。它们之间的距离为 0.16 nm，等于氢原子半径和镍原子半径之和。

把物理吸附曲线 $p'ap$ 和化学吸附曲线 $c'pbc$ 结合起来考虑，它们相交于 p 点。由于在常态下，氢是分子状态。从位能图上可以看到，从 2Ni + H_2 的始态到形成化学吸附的终态，要放出化学吸附热 Q_c，在此过程中体系的位能沿着 $p'apbc$ 曲线变化。这表明氢从分子状态到化学吸附态，要经过一个中间态 p，这时使氢分子解离成两个氢原子需要活化能 E_a，与解离能 D_{H-H} 相比较，$E_a < D_{H-H}$，说明了氢分子的解离在有镍表面时，所需要的能量 E_a，比没有镍催化剂存在时所需要的 D_{H-H} 要小得多。由此可见，催化剂明显地起了降低解离能的作用。也就是说，相当于降低了氢分子解离成氢原子这一步反应的活化能。[22]

2. 吸附态

众所周知，在催化剂表面上有活性的部分才能进行化学吸附。吸附中心一般是原子、离子等，通常称为活性中心。表面上的活性中心往往只占表面的一小部分，而且各个活性中心的活性不一定相同。吸附颗粒与吸附中心之间形成化学吸附键，构成各种吸附态配合物。有时吸附质被吸附后，可以产生一种以上的吸附态。近年来，通过各种波谱、色谱等实验方法，可以证实各种吸附态的存在。例如，氢在铂上的吸附有四种吸附态，如图 2－29 所示。两种属于分子吸附，另外两种属于原子吸附。

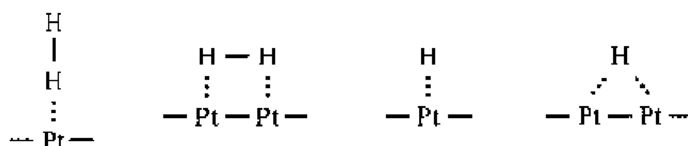


图 2－29　氢在铂上的四种吸附法

可以看出，吸附颗粒（被吸附的分子、原子、离子或基团）与催化剂表面的单个吸附中心或多个吸附中心成键。而且形成吸附态时，吸附颗粒与表面吸附中心可以形成共价键、配位键或离子键等。但在形成不同吸

附态时，由于所产生的化学吸附键的类型及其强度不同，所以吸附活化能和吸附热也随之而异。因此测定吸附活化能和吸附热，有助于判别吸附态。但是由于化学吸附的情况很复杂，至今尚难于从理论上对化学吸附键加以严格处理。

2.10 固体对非电解质溶液的吸附

固体对溶液的吸附是最常见的吸附现象之一。但是，这一类体系的吸附规律比较复杂，主要是由于溶液中除了溶质外，还有溶剂。因此，固体对溶液的吸附理论不像气体吸附理论那样完整，至今仍处于初始阶段。固体对气体的吸附主要由固体表面与气体分子的相互作用的强弱来决定。但是固体对溶液的吸附至少要考虑三种作用力：界面层中固体与溶质之间的作用力、固体与溶剂之间的作用力以及溶液中溶质与溶剂之间的作用力。将固体放入溶液后形成的固－液界面总是被溶质和溶剂两种分子所占满，因此，溶液中的吸附是溶质和溶剂分子争夺液－固界面的净结果。若界面上的溶质浓度比溶液内部的大，就是正吸附；若界面上的溶质浓度比溶液内部的小，就是负吸附。显然，当溶质是正吸附时，溶剂就是负吸附；同样地，溶质是负吸附时，溶剂就是正吸附。

从吸附速度来看，固体对溶液的吸附速率一般比对气体的吸附速率要慢得多。这是由于吸附质在溶液中的扩散速率要比在气体中慢。在溶液中，固体表面有一层溶液膜，溶质必须透过这层膜，才能被固体所吸附。再加上孔的因素，就更减慢了吸附速率。例如，用多孔的活性炭吸附水溶液中的有机酸，甚至几百小时之后仍未达到平衡。研究固体对溶液的吸附规律，除了可以了解吸附剂对各种物质的吸附能力及影响吸附的因素外，还对阐明固体表面的润湿、渗透和铺展等有关问题具有指导意义。

固体在溶液中的吸附虽然比对气体的吸附复杂，但测定吸附量的实验方法却比较简单。只要将一定量的固体放入一定量已知浓度的溶液中，不断振荡，以缩短扩散时间，当达到吸附平衡后，测定溶液的浓度，从浓度的变化就可以计算单位质量固体吸附了多少溶质。设 c_0 和 c 分别表示吸附前和后溶液的浓度、V 是溶液的体积，m 是吸附剂的质量，则溶质的吸附量是

$$\Gamma=\frac{x}{m}=\frac{(c_0-c)V}{m} \tag{2-59}$$

式中，x 是被吸附溶质的物质的量。必须注意，这种计算并没有考虑到溶剂的吸附，通常称为表观吸附量。

固体对溶液的吸附通常分为对非电解质溶液的吸附和对电解质溶液的吸附两大类。前者又可分为稀溶液和浓溶液两种。

1. 稀溶液中的吸附

在非电解质稀溶液中固体的吸附等温线有三种类型：一种是单分子层吸附等温线，见图 2－30；一种是指数型的吸附等温线，见图 2－31；还有一种是多分子层吸附等温线，见图 2－32。从曲线的形状来看，大多数与固体对气体吸附的规律很相似。[23]

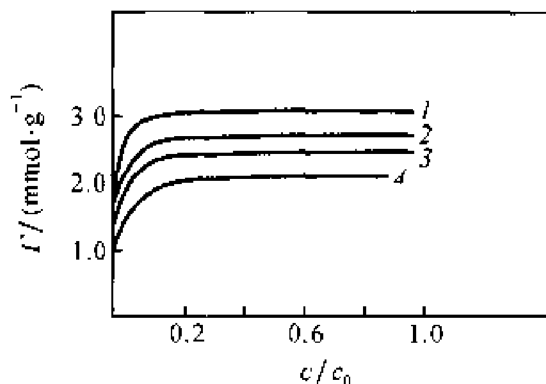


图 2－30　糖炭自水中吸附苯胺等的吸附等温线

1－苯胺、酚；2－丁醇；3－戊醇；4－己酸

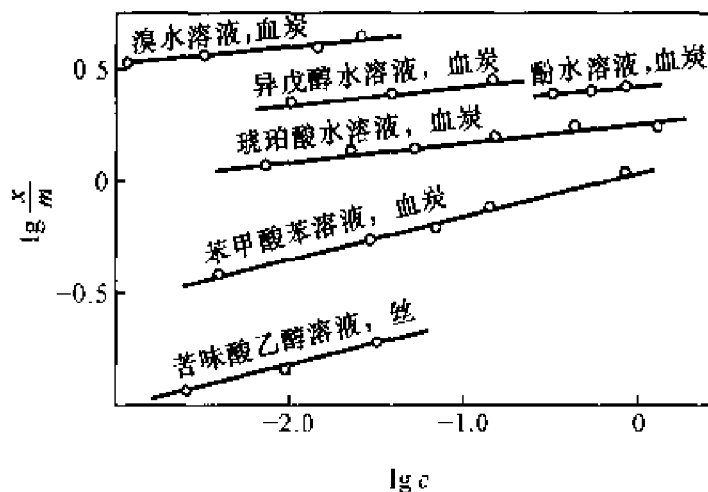


图 2－31　按 Freundlich 公式绘制的吸附等温线

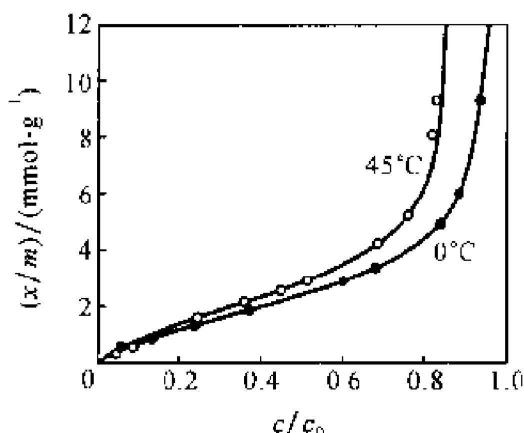


图 2-32　硅胶在已醇溶液中吸附水的吸附等温线[25]

很多稀溶液中的吸附等温线可以用 Langmuir 吸附等温式来描述。但是对溶液吸附的 Langmuir 吸附模型与气体吸附有所不同。在溶液中，固体表面上的吸附位对溶质和溶剂分子都有吸附力，只是程度可能不同。而且吸附作用力仅限于固体表面的吸附位与被吸附的溶质或溶剂分子间的作用力，而被吸附溶质分子间的相互作用一般较小，所以可看作是单分子层吸附，并认为该吸附层是二维空间的理想溶液。例如 SiO_2、TiO_2 等在苯中吸附硬脂酸，糖炭在水中吸附苯胺、丁醇或戊醇等，均属于这一类型吸附，如图 2-30 所示。这一类吸附体系可以用如下方程式描述：

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{bc}{1+bc} \tag{2-60}$$

式中，c 是吸附平衡时溶液的浓度，Γ_m 可近似地看成是单分子层的饱和吸附量，b 是与溶质和溶剂的吸附热有关的常数。

有些固体在溶液中的吸附等温线与对气体吸附的等温线相似，如图 2-31 的曲线。例如，活性炭在水中吸附脂肪酸和醇；血炭在水中吸附溴、酚和琥珀酸等，均属于这一类型的吸附，可以用 Freundlich 吸附方程式来描述：

$$x/m = Kc^{1/n} \tag{2-61}$$

此式是经验公式，所以 K 和 n 都是经验常数，c 是溶液的浓度，x/m 为吸附量。如果对式(2-61)取对数得到：

$$\lg(x/m) = \lg K + (1/n)\lg c \tag{2-62}$$

以 $\lg(x/m)$ 对 $\lg c$ 作图，得到如图 2-31 所示的直线。从直线的截距和

斜率可以求出常数 K 和 n。在实践中，就是用 $\lg(x/m)$ 对 $\lg c$ 作图是否得到直线，以检验是否符合 Freundlich 吸附。

大多数稀溶液吸附体系基本上都可以用 Langmuir 或 Freudlich 吸附等温式来描述，但是还有一些固体在溶液中的吸附等温线呈 S 型。例如，炭在水溶液中吸附含四个以上碳的脂肪酸或脂肪醇时，它们的吸附等温线就具有多分子层吸附的基本特征，即当接近于饱和浓度时，吸附量显著地增加。如图 2－32 所示的硅胶在己醇溶液中吸附水的吸附等温线。当 c/c_0 在 0.8 以上时，吸附量急剧地增加，相对浓度 c/c_0 相当于固体对气体吸附的相对压力 p/p^*。这一类型的吸附等温线常常用类似于 BET 公式的式子来表示。但要注意，在多分子层中，同时存在着溶质和溶剂两组分的吸附，不能完全排除溶剂分子的存在。[25]

2、利用固体对溶液的吸附测定固体的比表面

利用固体在溶液中的吸附可以测定 Γ_m 值，如果知道了溶质分子的截面积 σ，那么就可以估计吸附剂的比表面 S。对于固体在溶液中的吸附，式(2－25)应改成下式：

$$S = \left(\frac{x}{m}\right)_m N_A \sigma \tag{2-63}$$

式中，$(x/m)_m$ 为单分子层饱和吸附量。因此，从固体在溶液中的吸附，通过测定单分子层饱和吸附量 $(x/m)_m$，也能提供一种测定固体比表面的简便方法。

通常测定比表面所采用的吸附质有两类：一类是脂肪酸，另一类是染料。脂肪酸分子在大多数情况下是紧密排列，而且垂直地吸附在固体表面上，这时 $\sigma = 20.5\times10^{-20}\mathrm{m}^2$。估计脂肪酸分子与固体表面形成氢键，或与含氧表面生成盐的化学吸附。所以一般采用极性溶剂比较好，这样可以避免多分子层吸附。但是，有时也发现采用 σ 为 $20.5\times10^{-20}\mathrm{m}^2$，所得计算结果比用气体吸附测定的偏低，这与固体的表面状态有关。可能是由于固体表面的晶格决定了被吸附的脂肪酸分子排列比较松，例如像硬脂酸分子平躺在半石墨化的炭上。有时也会偏高，很可能是出现多分子层吸附的缘故。

用染料作吸附质时采用比色法来测定更为方便，但也存在染料分子在固体表面上的截面积不易确定的问题。例如，亚甲基蓝分子的实际截

面积为 $175\times10^{-20}m^2$，可是在半石墨化的炭上，它的截面积是 $197\times10^{-20}m^2$，而在具有氧化表面的炭(spheron)上，则是 $105\times10^{-20}m^2$。而且染料分子比较大，所以筛吸作用的影响很大。此外，还有用甲基红的苯溶液测定硅胶的比表面，有时也采用对硝基苯酚、苯酚或碘等作吸附质。

因此，利用固体对溶液的吸附来测定比表面时，必须注意尽量减少系统误差。所以对某一类吸附剂都规定有标准的测定方法，以便与同类吸附剂的比表面进行比较。更合理的是采用参比方法，即先用一个已知比表面的吸附剂(由气体吸附法测定)来确定溶液中吸附质的 σ 值，然后用它来计算同类吸附剂的比表面。但必须注意，即使是在吸附达到了饱和的情况下，吸附层中也仍然有相当数量的溶剂分子。所以按溶质分子盖满固体表面成单分子层来计算比表面，结果往往偏低。但是上述方法简便，若只要求用各种吸附剂的相对值来比较比表面的大小，此法仍有实用价值。

3. 浓溶液中的吸附

固体对稀溶液吸附的基本特点是，吸附过程中溶剂的活度基本不变。在 A 和 B 组成的浓二元溶液中，若 A 和 B 可以按任何比例互溶，所研究的浓度范围可以从纯液体 A 到纯液体 B。在这样的浓溶液体系中，溶质和溶剂的概念是相对的，所以只讨论其中任意一个组分的规律就可以。因为吸附剂既吸附溶剂又吸附溶质，在稀溶液中可用式(2－56)来表示吸附量，但是在浓溶液里用表观吸附量 $n_{s,2}$ 来表示比较恰当，具体表示为

$$n_{s,2}=n_0\Delta x_{1,2} \tag{2-64}$$

式中，下标 s 表示界面相，$n_{s,2}$ 为单位吸附剂界面吸附层中组分 2 的物质的量。n_0 是与单位吸附剂相应的体系中各组分的总物质的量。$\Delta x_{1,2}$ 是吸附剂达到平衡后，溶液中溶质摩尔分数的变化。由于在浓溶液中溶液的密度随组成而变，所以用摩尔分数较为方便。式(2－64)是实验测定吸附量的依据，它表示的是表观吸附量，而不是被吸附组分在表面层的实际物质的量。以下将导出表观吸附量与表面过剩量的关系。

如按 Gibbs 规定，将分界面放在固体表面处，设固体表面不会溶解。根据表面过剩量的定义，组分 2 的表面过剩量 Γ_2 可表示为

$$\Gamma_2=\frac{n_s(x_{s,2}-x_{1,2})}{A} \tag{2-65}$$

式中，n_s 表示单位量吸附剂的吸附位上各组分的总物质的量，$x_{s,2}$和 $x_{1,2}$分别表示到达平衡时组分 2 在吸附层中和在溶液本体中的摩尔分数，A 是吸附剂的比表面。上式还可表示为

$$\Gamma_2 = \frac{n_s(n_{s,2}/n_s - n_{1,2}/n_1)}{A} \tag{2-66}$$

式中，$n_{s,2}$和 $n_{1,2}$是单位量吸附剂中组分 2 在吸附层和在溶液本体中的物质的量，n_1 为与单位量吸附剂对应的溶液本体中各组分的总物质的量。因为体系中组分 2 的总物质的量是 $n_{0,2} - n_{s,2} + n_{1,2}$体系各组分的总物质的量是 $n_0 = n_s + n_1$，将其代入式(2 - 66)得

$$\Gamma_{s,2} = \frac{n_0(x_{0,2} - x_{1,2})}{A} = \frac{n_0 \Delta x_{1,2}}{A} \tag{2-67}$$

式中，$x_{0,2}$是吸附前溶液中组分 2 的摩尔分数。比较式(2 - 67)与式(2 - 64)可以知道，表观吸附量除以比表面就是表面过剩量。由于 $x_{1,1} + x_{1,2} = 1$ 和 $n_s = n_{s,1} + n_{s,2}$，将这些关系代入式(2 - 66)，还可以得到：

$$\Gamma_{s,2} = \frac{(n_{s,2}x_{1,1} - n_{s,1}x_{1,2})}{A} \tag{2-68}$$

由式(2 - 68)可以看到，只有当溶液很稀时，即 $x_{1,2} \to 0$ 和 $x_{1,1} \approx 1$ 的情况下，$n_{s,2} = \Gamma_{s,2}A$ 才是组分 2 在单位量吸附剂界面层中的吸附量。用 $\Gamma_{s,2}$ 对 $x_{1,2}$作图。所得曲线称为组成吸附等温线。图 2 - 33 是半石墨化活性炭在苯 - 正己烷二元溶液中吸附苯的组成吸附等温线。开始时，吸附量随着苯的浓度增加而增加，达到最高点后，吸附量又随之面降低。另一方面，随着温度的降低，半石墨化活性炭对苯的吸附量逐渐减少。因此，在温度较低的情况下，当苯的浓度比较大时出现负吸附。[26]

图 2 - 34 是常温下，硅胶和活性炭在乙醇 - 苯二元溶液中吸附乙醇的组成吸附等温线。两条等温线都呈 S 形，但吸附量的差别很大。

4. 影响溶液中吸附的因素

对固体在溶液中的吸附已开展了广泛研究。但由于溶液吸附要考虑到吸附剂、溶剂和溶质三者之间的相互关系，比较复杂，至今还没有完善的理论，仅总结出一些定性规律，分述如下。

(1) 吸附剂、溶质和溶剂三者的极性不同对吸附量的影响　实验表

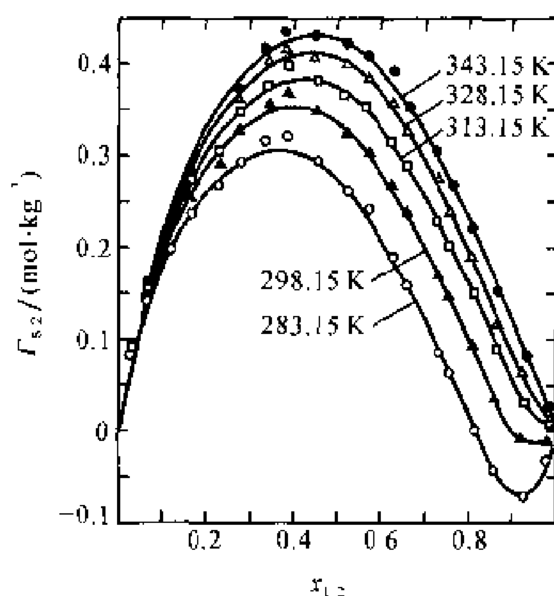


图 2-33　苯-正己烷在半石墨化炭上的组成吸附等温线

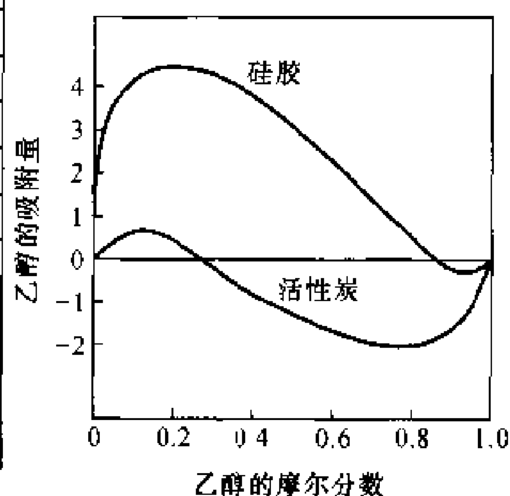


图 2-34　硅胶和活性炭在乙醇-苯溶液中吸附乙醇的组成吸附等温线

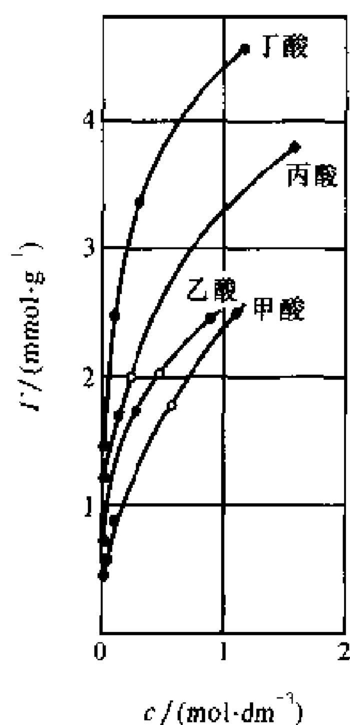


图 2-35　活性炭在水溶液中吸附脂肪酸的 Traube 规则

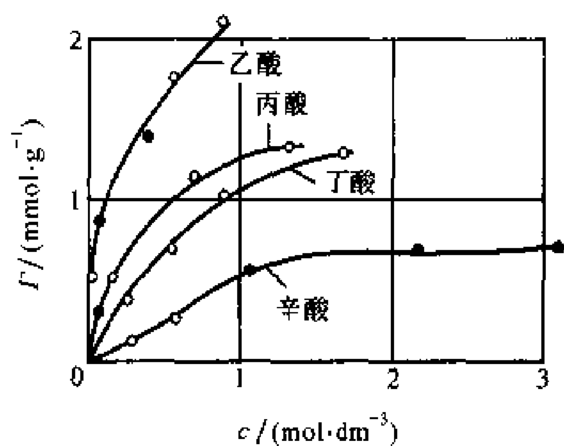


图 2-36　硅胶在甲苯溶液中吸附脂肪酸的 Traube 规则

明：极性的（或非极性的）吸附剂自一种非极性的（或极性的）溶剂中，优先吸附极性（或非极性）强的溶质。Traube 规则就是对这种规律的描述。Traube 规则是指，有机同系物的吸附总是有规律地随 CH_2 键的增长而变化（增加或减少）。例如活性炭自水溶液中吸附脂肪酸，如图 2－35 所示。活性炭是非极性吸附剂，水是极性溶剂，因为溶质的极性强弱次序是：甲酸＞乙酸＞丙酸＞丁酸，所以活性炭对它们吸附的吸附量大小的次序正好相反。同样可以理解，硅胶在甲苯溶液中对各种脂肪酸的吸附量大小的次序是：乙酸＞丙酸＞丁酸＞辛酸，见图 2－36。[27]

（2）溶质在溶剂中的溶解度对吸附量的影响　实验表明：溶解度越小的溶质，越容易被吸附。因为溶质的溶解度越小说明溶质与溶剂之间的相互作用力相对地越弱，则被吸附的倾向就越大。例如，脂肪酸的碳氢链越长在水中的溶解度越小，被活性炭吸附的也就越多，如图 2－35。反之，在四氯化碳溶剂中[24]，脂肪酸的碳氢链越长，溶解度越大，被活性炭吸附得越少，以上两个实例是在吸附剂和溶质都相同的情况下，比较在不同溶剂中溶解度对吸附量的影响。例如，苯甲酸在四氯化碳中的溶解度远大于在水中的溶解度。但硅胶在这两种溶剂中，对同浓度的苯甲酸溶液（约 0.01 mol/dm^3）吸附时，在四氯化碳中的吸附量却远比在水中的吸附量大。这是因为硅胶是极性吸附剂，而水的极性比苯甲酸强，硅胶对水有强烈的吸引力，因而苯甲酸分子很难将硅胶表面上的水分子顶走，所以硅胶对苯甲酸的吸附量就小。反之，硅胶与非极性的四氯化碳分子的吸引力较弱，所以极性分子的苯甲酸较容易地将四氯化碳自硅胶表面顶走，因而硅胶对苯甲酸的吸附量较大。所以溶解度只是影响吸附的一种因素，不起决定性作用。

（3）温度对吸附量的影响　大多数吸附是放热过程，所以提高温度吸附量往往下降。同时温度对溶解度的影响是很明显的，在一般情况下，提高温度溶解度就增加，因而使吸附量降低。但是，有时提高温度反而会使一些溶质的溶解度下降，例如丁醇、戊醇、己醇、庚醇和辛醇等在水中的溶解度就随温度升高而下降。因此，对这一类物质的吸附量随温度上升而增加，尤其在接近饱和浓度的溶液中，这种影响更为显著。

（4）吸附剂的表面状态和孔结构对吸附量的影响　这方面的影响可看作是吸附剂的制备方法不同所造成的。例如，多数活性炭的表面有部分被氧化，这就会对吸附产生不同的影响。Spheron 6 就具有氧化的表面，它对醇的吸附超过苯。但把它加热到了 2 700 ℃，可以得到表面半石

墨化的 Graphon,后者对苯的吸附强于醇 又如,纯净活性炭的表面性质可因活化条件不同而异,表 2-7 揭示了活性炭对酸和碱吸附的差异。表中,"+"表示吸附:"-"表示不吸附。

表 2-7 活化条件对活性炭在水溶液中吸附酸碱的影响

活化条件		酸的吸附	碱的吸附
空气	1 000 ℃	+	-
空气	800 ℃	+	-
空气	400 ℃	-	+
O_2	1 000 ℃	+	-
O_2	先 1 000 ℃ 后 400 ℃		+
CO_2	1 000 ℃	-	-
H_2	1 000 ℃		+

另一方面,孔结构的不同也会影响到吸附能力。例如,5A 分子筛容易吸附正己烷,不能吸附苯;而 10X 或 13X 分子筛就能很强地吸附苯。至于活化条件,不仅影响吸附剂的表面性质,也影响到孔的大小。例如,活性炭是非极性吸附剂,通常在水溶液中吸附脂肪酸的次序是:丁酸>丙酸>乙酸>甲酸。但是若是将活性炭在 800 ℃下短时间内活化后,则它对脂肪酸的吸附如图 2-37 所示。在低浓度范围内,吸附量的次序是:丁酸>丙酸>乙酸>甲酸;但是在高浓度范围,吸附量的次序恰恰相反。这是由于活化时活性炭的表面产生丁许多小孔,这些小孔的大小与分子大小的数量级相同,吸附质分子越大,就越难进入孔中。所以在高浓度范围内和在低浓度范围内的吸附量次序正好相反。

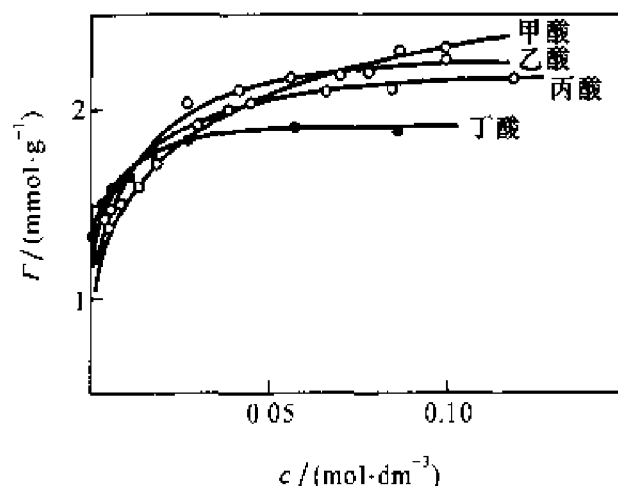


图 2-37 细孔活性炭自水溶液中吸附脂肪酸

综上所述，固体在溶液中的吸附显然是一个较为复杂的过程。当运用上述规律预测各种吸附情况时，必须具体问题具体分析，才能得到正确的判断。最后，还应注意到，固体在溶液中的吸附也会有化学吸附，如脂肪酸在金属表面上的吸附，可能就是由于它与金属表面的氧化膜形成了盐。

2.11　固体在电解质溶液中的吸附

固体对电解质溶液的吸附可分为两类。一类是电解质的正、负离子都被吸附，如离子晶体对溶液中电解质的吸附。另一种是离子交换吸附，如离子交换树脂、粘土、沸石和分子筛等在电解质溶液中都会产生离子交换吸附。

1. 离子晶体的吸附

在电解质溶液中，离子晶体表面吸附时总有某种电荷的离子（正离子或负离子）较多地被吸附在固体表面上，与其相反电荷的离子则较多地分布在表面附近，造成固体表面两侧正、负电荷不重合，形成了“双电层”并在固体表面与溶液间产生一定的电位 ψ，这类吸附称为 Stern 层吸附。将在后文作深入讨论。

产生 Stern 层吸附的原因既有静电吸引力，也有化学作用力。离子在固体表面上的吸附是 Langmuir 型吸附，即单离（分）子层的吸附。若离子在固体表面上的覆盖度为 θ，电解质浓度是 c_2，固体表面上的电位是 ψ，化学作用能是 ϕ，此关系式为

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = c_2 \exp\left(\frac{ze\psi + \phi}{kT}\right) \qquad (2-69)$$

式中，z 是离子价数，e 是单位电荷的电量；所以 $ze\psi + \phi$ 相当于吸附吉布斯函数，是静电吸引能和化学作用能两部分之和。对于 Stern 层吸附，这两种能究竟是哪一种起主导作用，应当根据实际情况决定。Paneth 认为，晶体表面将优先吸附可形成难溶盐或难电离化合物的离子。例如，由 $AgNO_3$ 和 KBr 溶液混合后制得 AgBr 沉淀，若 KBr 溶液过量，则 AgBr 晶体表面将选择吸附 Br^- 离子，而不是其他离子，所以这时 AgBr 带负电。

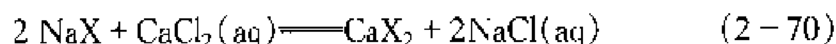
若 $AgNO_3$ 溶液过量，则 AgBr 吸附 Ag^+，这时 AgBr 沉淀带正电。显然在这些情况下，化学作用力起主要作用。有些情况是静电吸引起主要作用，如电解质溶液对胶体聚沉的 Schulze－Hardy 规则（参见 5.1 节），胶体颗粒对离子的吸附强弱将随其价数的增加而增强，与离子价数有关，所以是静电吸引起主要作用。但是也经常遇到静电吸引能和化学作用能两者都起作用的情况。

如果吸附剂是非极性的，则吸附状况与吸附剂的化学组成及表面的处理方法有关。例如，活性炭在电解质溶液中的吸附规律与其灰分以及表面上所吸附的气体有很大关系，无灰分和未吸附气体的活性炭对于强酸和强碱都不吸附。如果活性炭表面上吸附了一些氧，表面上一个氧离子与一个水分子反应在活性炭表面上生成两个 OH^- 离子，因此能吸附强酸而不能吸附强碱。如果遇到中性盐，这种炭能使化合物水解，水解生成的酸被吸附掉一些，水解生成的碱则留在溶液中，结果使溶液的 pH 增大。如果活性炭上吸附了一些氢，则表面上就形成一层氢离子，因此它能吸附强碱而不能吸附强酸。遇到中性盐时，也会发生水解吸附。活性炭能吸附水解的碱，而将酸留在溶液中，因此使溶液的 pH 降低。

2．离子交换吸附

离子交换吸附是指离子交换剂进行的离子交换吸附。离子交换剂总带有可交换的阳离子或阴离子，前者称为阳离子交换剂、后者称为阴离子交换剂。当它们与电解质溶液接触后，其交换离子与溶液中同电性的离子按化学计量进行交换反应，所以离子交换反应与固体的吸附或吸收现象不同，可用下列式子表示：

阳离子交换剂



$$2\,\underline{NaX} + CaCl_2(aq) \!=\!=\!= \underline{CaX_2} + 2NaCl(aq) \qquad (2-70)$$

阴离子交换剂

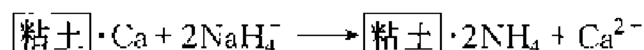


$$2\,\underline{XCl} + Na_2SO_4(aq) \!=\!=\!= \underline{X_2SO_4} + 2NaCl(aq) \qquad (2-71)$$

上述两式中 X 表示离子交换剂的一个结构单位，划下线表示固体离子交换剂。(aq)表示电解质水溶液。式(2－70)是常见的硬水软化的例子。硬水中含有 $CaCl_2$，用离子交换剂 NaX 可交换水中的 Ca^{2+} 使水软化。当其中 Na^+ 完全被 Ca^{2+} 交换后，可以用 NaCl 溶液进行再生，也就是进行式

(2－70)的逆过程,而使离子交换剂复原。

离子交换吸附的应用非常广泛,例如向土壤施肥时,土壤中的粘土就是通过离子交换将植物所需要的肥料储存在土壤中,而不致损失。其交换过程可表示为



阳离子交换是粘土矿物的重要特征,它往往反映了粘土矿物的物理性质。例如,分散程度很好的膨润土的阳离子交换容量在 80～100 mmol/100 g 土,而高岭土仅在 15 mmol/100g 土左右。离子交换容量是指在 pH = 7 时,每 100g 土能交换多少毫摩尔被吸附的阳离子。膨润土的性能测定项目中的吸蓝量就是依据亚甲基蓝在水溶液中,一价有机阳离子能与膨润土发生阳离子交换反应,形成有机膨润土复合物的量。通过测定吸蓝量,就可以了解膨润土的阳离子交换量,借以判断膨润土中蒙脱石含量。

由于离子交换吸附的广泛应用,人工合成的、具有离子交换能力的各种离子交换树脂得到了很快发展。早期合成的是酚醛类,而现在最常用的是聚苯乙烯类的离子交换树脂。它们是具有网状结构的高聚物,在网状结构的骨架上有许多可以与溶液中的离子起交换反应的活性基团。如将高聚物磺化,加入许多 RSO_3^- 基团,则成为强酸性阳离子交换树脂。这种树脂在酸性、中性和碱性溶液中都能与阳离子交换。如活性基团为 R—NH_2,则为阴离子交换树脂,加酸后,形成 $RNH_3^+X^-$。阴离子可以和 X^- 交换。

为了便于表示,常用下列简式来表示交换反应:



$$\underline{A} + B \rightleftharpoons \underline{B} + A \qquad (2-72)$$

式中划下线的离子表示在交换剂中的交换离子。

离子交换过程都遵循一般动力学和热力学规律,离子交换速率决定于扩散过程,交换速率还与静电作用力、高聚物的选择性和高聚物的溶胀等有关。离子交换过程服从质量作用定律,式(2－72)的交换平衡常数 $K_{A/B}$ 和标准吉布斯函数变化 $\Delta G^{\ominus}$ 的关系如下:

$$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K_{A/B} \qquad (2-73)$$

式中,

$$K_{A/B} = \frac{a_{\underline{B}}^{z(B)} a_{A}^{z(A)}}{a_{\underline{A}}^{z(A)} a_{B}^{z(B)}}$$

式中，a 表示参加交换的各离子的活度，$z(A)$、$z(B)$、$z(\underline{A})$和 $z(\underline{B})$表示各交换离子价数的绝对值。但是在交换剂上的交换离子活度系数的测定尚未解决。

离子交换剂除了具有选择性交换吸附外，对于分子筛型离子交换剂还具有离子筛分效应。如 Rb^+、Cs^+ 等较大的离子，以及对 Ca^{2+}、La^{3+} 等强烈水合的离子，难以与交换剂上的交换离子交换，即普遍存在离子筛分效应。在与烷基胺等有机离子的交换中，离子筛分效应就更为突出。

参 考 文 献

1. Kuczynshi G C. Acta Mat. 1956, 4, 58
2. Hersh H N. J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 1529
3. Frank F C. Disc. Faraday Soc. 1949, 5, 48
4. Shuttleworth R. Proc. Phys. Soc. London: 1950, A63, 444
5. 严继民，张启元．吸附与凝聚．北京：科学出版社，1979
6. 顾惕人．化学通报. 1963, 1, 8. 科学仪器．1964, 2, 312. 1966, 4, 41
7. Brunauer S. et al. J. Am. Chem. Soc. 1940. 62, 1723
8. Thomas J M. J. Chem Educ. 1961, 38, 138
9. Everett D H. Trans. Faraday Soc. 1950, 46, 453
10. Langmuir J. J. Am. Chem. Soc. 1918, 40, 1361
11. Emmett P H, Harkness R W. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 1631
12. Brunauer S, Emmett P H, Teller E. J. Am Chem. Soc. 1938, 60, 309
13. 顾惕人，朱步瑶，马季铭等．表面化学．北京：科学出版社，1994, 268
14. Hill T L. Adv. in Catalysis. 1952, 14, 441
15. Emmett P H Brunauer S. J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1553
16. Everett D H, Ottewill R H. Surface Area Determination, Proc. Int. Symp. 1969, London: Butterworths, 1970
17. Mcbain J W. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 699
18. Everett D H, Stone F S. The Structure and Properties of Porus Materials. London. Butterworths, 1958, 68
19. Dollimore D D, Heal G H. J. Appl. Chem. 1964, 14, 109
20. Mikhnil R S, Brunauer S, Bodor E E. J. Colloid Interface Sci. 1968, 26, 45. 钱树安．化学通报，1959, 11, 33
21. 徐如人，庞文琴．沸石分子筛的结构与合成．长春：吉林大学出版社，1987
22. Sherman A, Eyring H. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 2661

23. Giles C H. et al. J. Chem. Soc. 1960, 3973
24. 张朝炎,顾惕人. 科学通报, 1973. 18, 223
25. Hansen R S, 傅鹰 J. Phys. Chem. 1949, 53, 769
26. Ash. S G, Bown R. J. Chem. Thermodyanics. 1973. 5, 239
27. Barteil F E, 傅鹰. J. Phys. Chem. 1929, 33, 676

第三章 胶体的制备与纯化

胶体是指分散颗粒的尺寸约在 1 nm 到 1 μm 范围，且具有许多特殊物理和化学性质的分散体系。这种体系的形成有一定的规律，只有用特定的方法创造出适合胶体形成的条件，才能制备出胶体。

3.1 溶胶的制备方法

要制备分散颗粒尺寸在胶体范围内的分散体系，无非有两种途径：一是分散法，即将大块的物料分裂成细小的颗粒分散在液体介质中；二是凝聚法，即由分子或离子在介质中凝聚成一定尺寸的分子聚集体（分散颗粒）。

1. 分散法

分散法有机械粉碎、电分散、超声波分散和胶溶等多种方法。工业上有各种能将大块物料分裂成细小颗粒的机械粉碎设备，如球磨机、振动磨、冲击式粉碎机、胶体磨和离心磨等。滚筒式球磨机是在滚筒中装入许多用刚性材料制成的圆球和要粉碎的大块物料。当滚筒转动时，利用刚球和物料的不断碰撞和摩擦，将物料磨细。这种方法的效率较差，最细也仅能磨到 1 μm 左右。在研磨的过程中，由于颗粒的比表面增大，体系的表面能升高，颗粒有聚集复原的倾向。磨到一定程度后，分散作用和聚集作用达到平衡，再继续磨，颗粒也不会再细了。颗粒自发变大的原因有二：(1)颗粒之间具有相互吸引力；(2)颗粒增大可以减小体系的表面能，使体系趋于比较稳定的状态。要提高研磨效率，就要防止颗粒聚集长大，通常用加溶剂冲稀的方法，或者加入稳定剂吸附在颗粒的表面，以便起稳定或保护的作用。工业上常常加一些表面活性剂作为稳定剂，例如在油漆工业中，研磨色料时常加入某些金属皂类。在岩石粉碎工业中，加入极少量的表面活性剂就可以提高研磨效率。

许多金属，如 Au、Ag、Hg 等的水溶胶可用电分散法制备。将金属制

成电极，正、负两极的端部靠得很近。通电后，在电极间产生电弧。在电弧的作用下，电极表面的金属气化、气体金属遇水冷却后成为胶体颗粒，分散在水中形成金属溶胶。

在实验室内常用超声波法来获得溶胶，它是通过高频、高压交流电对石英片产生同频机械振荡，约在 1M Hz 左右。当此高频机械波传入容器后，即产生相同频率的疏密交替波，对被分散物质产生很大的撕碎力，从而使分散相均匀分散。

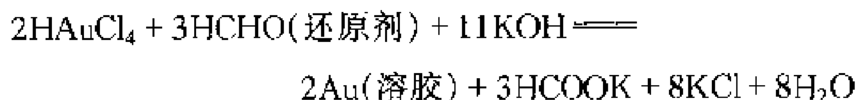
另一种分散方法是胶溶法。将生成的沉淀，加一些胶溶剂，使沉淀转化为溶胶。例如，新形成的、洗涤过的 $Fe(OH)_3$ 沉淀，加入少量稀的 FeC_3溶液，经过搅拌后，沉淀就转化为红棕色的 $Fc(OH)_3$ 溶胶。这种作用称为胶溶作用，$FeCl_3$ 称为胶溶剂。

2. 凝聚法

使分子或离子凝聚成一定尺寸的分子聚集体的方法可以采用物理手段，也可以通过化学反应。

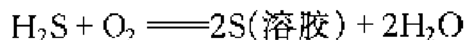
改换溶剂法是利用物质在不同的溶剂中，其溶解度相差悬殊的特性制备溶胶的方法。例如，将松香的酒精溶液滴入水中，由于松香在水中的溶解度很低，溶质就从溶液中析出胶粒，形成松香水溶胶。

控制在适当条件(如反应组分的过饱和度)下进行化学反应，如果反应产物的浓度超过其在溶液中的溶解度时，可以制成溶胶。利用各类化学反应制备溶胶的例子如下。还原反应制备金溶胶：



$$2HAuCl_4 + 3HCHO(\text{还原剂}) + 11KOH = 2Au(\text{溶胶}) + 3HCOOK + 8KCl + 8H_2O$$

氧化反应制备硫溶胶：



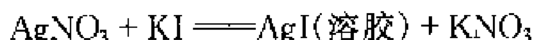
$$H_2S + O_2 = 2S(\text{溶胶}) + 2H_2O$$

水解反应制氢氧化铁溶胶：



$$FeCl_3 + H_2O \xlongequal{\text{沸腾}} Fe(OH)_3(\text{溶胶}) + 3HCl$$

复分解反应制备碘化银溶胶：



$$AgNO_3 + KI = AgI(\text{溶胶}) + KNO_3$$

3. 溶胶的纯化

从化学反应得到的溶胶都带有多余的电解质，而电解质的浓度过高会影响溶胶的稳定性。要使溶胶稳定，必须除去多余的电解质，这种操作称为溶胶的纯化。溶胶的纯化不能用一般的过滤方法，因为通常滤纸的最小孔径为 1 μm，溶胶颗粒也能顺利通过，用孔径更小的半透膜，却可以阻止它通过。这种用半透膜来纯化溶胶的方法叫透析。

实验室常用的半透膜为火棉胶膜。它是用硝化纤维溶于乙醚和乙醇的混合液中，将此溶液涂成薄膜，待溶剂挥发后，即得半透性膜。市场上能买到的还有赛璐玢、动物肠衣等半透膜。人工制备的半透膜的孔径可以人为地控制。根据需要阻挡的颗粒尺寸，可以制备出各种孔径的半透膜。

透析的目的是除去溶胶中可溶性小分子及离子等。为此，将溶胶装在用半透膜制成的袋里，将整个膜袋浸入水中。由于膜内、外电解质的浓度不同，膜内离子或其他能透过的小分子向膜外转移。在透析过程中，应不断更换膜外的水，并不断搅拌。为提高透析效率，可以稍稍加热。

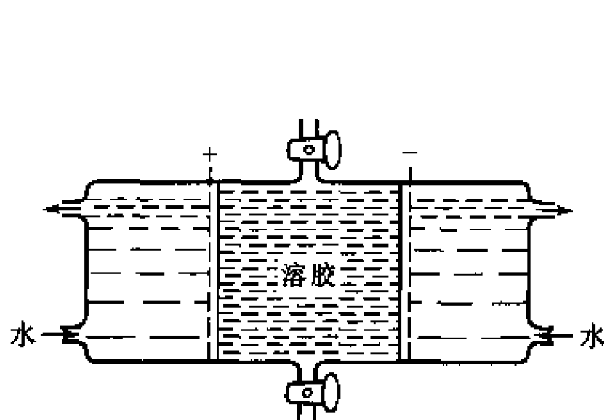


图 3-1 电渗析装置

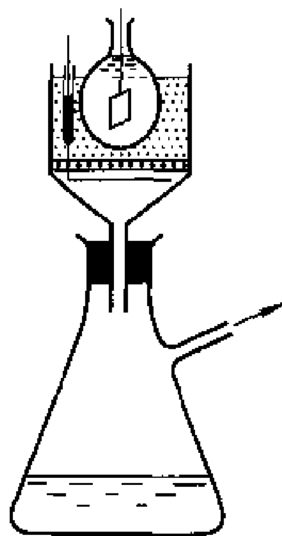


图 3-2 超过滤装置

电渗析是比较有效的溶胶纯化方法，装置见图 3-1。设备的中间部分盛放要提纯的溶胶，用半透膜与蒸馏水隔开。两边用惰性金属作电极，阳极为铂网，阴极可以是铜网。当通直流电时，离子向与所带电荷相反电极的方向迁移，穿过半透膜进入两侧的水中。应不断换水，以提高渗透效

率。另一种重要的纯化方法是超过滤法。用凝胶状物质制成极小孔径的多孔超过滤膜，这种膜物质也是火棉胶之类。超过滤的装置如图 3－2。在布氏漏斗底部铺上一层超过滤膜，漏斗内装满溶胶，瓶内进行抽滤。有时在过滤膜两侧配上电极，通以直流电，使电渗析和超过滤结合起来，在电压不太高(约 40 V/cm)、压差不太大的情况下，就能获得较好的效果。不论是电解质或者是低分子物质，这种超过滤与电渗析结合的方法比透析或电渗析的纯化效率高得多，超过滤的效率高低主要取决于膜的孔径和膜的材质。

半透膜的孔径大小虽然很重要，但也不是决定物质能否透析的绝对条件，因为膜的电荷与胶体颗粒有相互排斥与相互吸引的作用，胶粒可被吸附在膜的孔径中而起阻塞作用等，因素很复杂。现在工业上用的半透膜大多是高分子材料，如醋酸纤维膜、改性聚乙烯醇膜等。近年来，合成的离子选择性半透膜和离子交换树脂膜能更有效地提高渗透效率。

电渗析法不仅可以提纯溶胶、高分子化合物和生物物质等，在工业上还广泛应用于产品提纯、污水处理、海水淡化和制备纯化水等[1]。

3.2 溶胶的形成和老化的机理

1. 溶胶形成的条件[2]

一个新的溶胶相形成要经历两个阶段：晶核的形成和晶体的生长。这两个过程的速率决定了形成颗粒的大小。如果晶核形成得很快，而晶体的生长速度很慢或接近于停止，可得到分散度很高的溶胶。反之，只能得到颗粒很粗的溶胶，甚至沉淀。

晶核的形成速率取决于两个因素。其一是固体从溶液中析出来的速率。若为过饱和溶液，过饱和溶液的浓度为 Q，而该溶质的溶解度为 S，则溶质的析出速率正比于 $Q-S$。其二是溶解速率，即已经离析出来的固体又溶解进入溶液的速率，它取决于 S。所以晶核形成的速率 v_1 为

$$v_1 = k(Q-S)/S \tag{3-1}$$

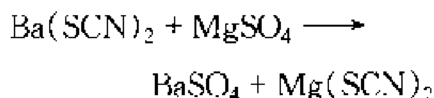
式中，v_1 是单位时间内析出的颗粒数。当晶核生成以后，溶质可以在其上面沉积，逐渐进一步长大。晶核的生长速率 v_2 为

$$v_2 = DA(Q - S)/\delta \qquad (3-2)$$

式中，D 是溶质的扩散系散，A 是晶核的表面积，δ 为扩散路程。如果要得到分散度很高的溶胶，则应在晶核形成过程中控制实验条件，使 v_2 很小或接近于零。那么就要使过饱和的那部分溶质的浓度 $(Q-S)$ 以晶核形式很快分离出来，否则，将得到粗颗粒的溶胶或沉淀。所以决定溶胶颗粒粗细的因素是晶核形成速率和晶核生长速率。

假定 $(Q-S)/S$ 的值很大，即超过过饱和浓度较多，此时 v_1 很快，表示从溶液内生成的晶核很多，当大量晶核生成时，$Q-S$ 值也陡然下降，所以 v_2 大大减慢，这有利于形成溶胶。当 $(Q-S)/S$ 值较小时，溶液内生成的晶核较少，$Q-S$ 的值下降不多，v_2 较大，晶核就生长得快，有利于生成大块沉淀。如果 $(Q-S)/S$ 很小，即溶液浓度超过溶质的溶解度不多，所以生成的晶核极少，但是晶核的生长也极其缓慢，这种情况有利于溶胶的形成。但是必须注意，在 Q 值很大的情况下，由于形成的颗粒太多，距离又很近，容易发生胶凝现象，生成凝胶。

Von Weimarn 曾研究过硫酸钡在酒精和水的混合溶剂中，试剂浓度与沉淀颗粒大小的关系，其结果见图 3-3。生成硫酸钡的反应按下式进行：



$$Ba(SCN)_2 + MgSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + Mg(SCN)_2$$

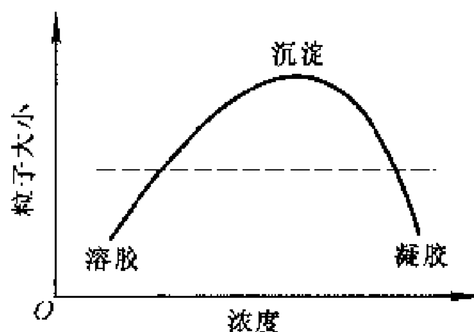


图 3-3　试剂浓度与颗粒大小的关系

如果试剂浓度很低（$10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/dm^3）。过饱和溶液的浓度已足够生成晶核，但又能防止晶粒迅速生长，可得到很稳定的溶胶，如果浓度范围在 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ mol/dm^3，由于形成晶核的溶质并不多，有更多的溶质用于晶粒生长，得到的是粗颗粒沉淀。如浓度高达 2 ~ 3 mol/dm^3，立即产生大量的晶核，引起晶粒间相互连接，而形成半固体的凝胶。所以，只有将反应组分的浓度控制在适当范围内才能制成溶胶。

2. 溶胶老化的机理

新形成的溶胶即使经过纯化，胶粒也会随时间而慢慢增大，这一过程叫老化。老化时体系的表面能降低，所以是自发过程。但是我们可以控

制条件,延缓老化过程的进行,使溶胶相对地稳定存在。溶胶的另一特点是多分散性,即由大小不一的胶体颗粒组成的多聚体。溶胶中所有分散颗粒的大小有一定的分布规律,所以通常所说的溶胶颗粒尺寸的涵义,含有平均值的概念。

固体的溶解度与颗粒大小有关,符合式(1-40)。对于半径为 a_1 和 a_2 的颗粒,则为

$$\frac{RT}{M}\ln\frac{s_1}{s_2}=\frac{2\sigma}{\rho}\left(\frac{1}{a_2}-\frac{1}{a_1}\right) \qquad (3-3)$$

式中,s_1 和 s_2 分别为半径 a_1 和 a_2 的颗粒的溶解度,σ 为颗粒与其饱和溶液间的界面张力,ρ 为颗粒的密度,M 为颗粒的摩尔质量。以石膏为例,半径为 2 μm 的颗粒,其溶解度为 15.33×10^{-3} mol/dm^3;半径为 0.2 μm 的颗粒,溶解度为 18.2×10^{-3} mol/dm^3。颗粒半径减少为 1/10,其溶解度增加了约 19%。石膏颗粒的半径在 1 μm 以上,其溶解度基本不变,只在小于 0.2 μm 以下时才急剧上升。所以严格地讲,每种大小不同的颗粒都有其自身的饱和浓度。

若有两个小颗粒放在一起,较小颗粒的饱和浓度为 c_1,较大颗粒的饱和浓度为 c_2,从式(3-3)知,$c_1>c_2$,所以溶质自小颗粒附近自动扩散进入大颗粒周围。对于大颗粒来讲,c_2 已是饱和浓度,扩散进来的溶质必然会在大颗粒上沉淀。这种过程不断进行,小者越来越小,大者越来越大,直到小者完全溶解为止,这就是老化的基本机理。

根据以上分析,用一般凝聚方法制得的溶胶是多分散性的多聚体,原因是新晶核的形成和已有的晶核的生长是同时进行的。因此所得的溶胶颗粒尺寸相差十分悬殊。

3.3 均分散胶体

1. 形成原理

通常条件下制得的沉淀颗粒的形状和尺寸都是不规则的,但是在严格控制的条件下,则有可能制备出形状相同、尺寸相差不多的沉淀颗粒。这种由形状相同、尺寸分布范围很窄的颗粒组成的体系被称作均分散体

系(monodispersed system)。颗粒的尺寸在胶体颗粒尺寸范围内的均分散体系即为均分散胶体。将均分散胶体的介质分离掉即可得到均分散颗粒。这种新材料因具有高度的均匀性而带来许多意想不到的特殊性质,从而在高科技领域中占有重要的地位。[3]

自然界中有一些均分散胶体,如烟草斑纹病毒就是由 100～200 nm 长的杆状体构成的均分散胶体。人工制备均分散胶体始于 1906 年 Zsigmondy制备的,由直径约为 6 nm 球形颗粒构成的金溶胶。此后虽然有人相继制成过 S、Ag、SiO_2 和聚苯乙烯等均分散胶体,但并没有引起广泛关注。直到 1970 年以后的 10 年间,Matijevic[4,5]领导的研究组制备出 Cr、Fe、Al、Cu、Ti 和 Co 等一系列金属氧化物或水合氧化物的均分散胶体,并对其性质及用途进行了广泛的研究,从而激发起科技界和产业界对这种新材料的极大兴趣。

制备均分散胶体的方法是多种多样的,不同的化合物,甚至同一化合物的、不同颗粒形状的均分散胶体,其形成条件也各不相同。尽管如此,形成形状相同、尺寸相近的颗粒还是有一定的规律。总结已有的制备经验并结合传统的沉淀形成理论[2],仍然可以了解均分散胶体形成原理。

1950 年 LaMer 等[6]用溶液中沉淀组分浓度随时间的变化曲线来解释均分散硫溶胶的形成。这种曲线后来被称作 LaMer 图,并广泛应用于解释均分散胶体的形成过程,如 Fievet 等[7]对于多元醇法制备均分散胶体原理的解释。

按照 LaMer 等的观点,要制备均分散胶体必须设法将晶核的形成与晶粒的生长两个阶段分开。这是设计均分散胶体制备方法的基本依据。

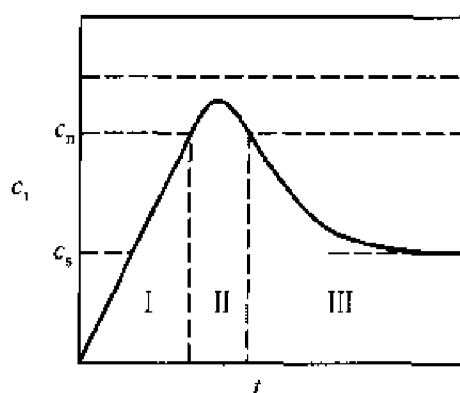


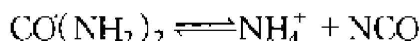
图 3-4 均分散胶体形成过程的 LaMer 图

c_n——成核浓度,c_s——溶解度,c_i——溶液中某沉淀组分的浓度,t——时间
Ⅰ——成核前,Ⅱ——成核阶段,Ⅲ——生长阶段

从 LaMer 图(图 3-4)可以看出,在均分散颗粒形成之前(阶段Ⅰ),溶液中某沉淀组分的浓度 c_i 逐渐提高并超过沉淀的溶解度 c_s。在溶液十分清洁又不受扰动的条件下,沉淀组分的浓度可以继续提高,直至成核浓度 c_n 时,溶液中一下子萌发大量的晶核,此为成核阶

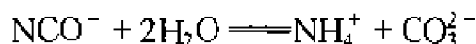
段(阶段Ⅱ)。由于大量晶核的形成,使溶液中沉淀组分的浓度迅速跌落到 c_n 以下,因此不再会有新核形成。此后,如果设法控制溶液中沉淀组分的浓度 c_i,使其略高于 c_s,则可让已形成的晶核同步地长大,此为颗粒的生长阶段(阶段Ⅲ)。

各种制备均分散胶体的方法中,采取了种种措施来使成核与生长两个阶段分开。措施之一是控制沉淀组分的加入量。例如,在制 $Fe(OH)_3$ 溶胶和硫溶胶时,在成核阶段以高流量通入 H_2O_2 和 H_2S 气体。而一旦有大量核形成后,即应减慢气体通入的速率,控制沉淀组分的过饱和度,使其能让已有的核长大,而不会形成新核。控制 c_i 的另一有效措施是使用能逐步释放沉淀组分的贮存剂。例如,制备铝、钇及稀土等金属的碱式碳酸盐均分散胶体时,采用尿素作为 CO_3^{2-} 的贮存剂。根据 Shaw 等[8]的研究,尿素在水中按下式电离:



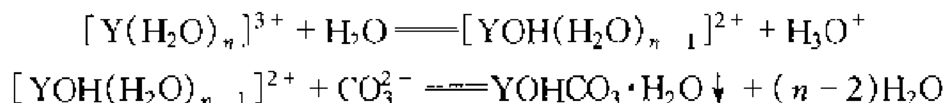
$$CO(NH_2)_2 \rightleftharpoons NH_4^+ + NCO$$

在中性溶液中 NCO^- 发生水解:



$$NCO^- + 2H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

水解产物为碱式碳酸钇的生成提供了 CO_3^{2-},于是在 YCl_3 溶液中发生如下反应:



$$[Y(H_2O)_n]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [YOH(H_2O)_{n-1}]^{2+} + H_3O^+$$
$$[YOH(H_2O)_{n-1}]^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons YOHCO_3 \cdot H_2O\downarrow + (n-2)H_2O$$

已经发现,[9]只在近中性的条件下($pH = 4 \sim 7$),严格控制含尿素的 YCl_3 溶液的温度才能制备出良好的 $YOHCO_3 \cdot H_2O$ 均分散胶体。图3-5为用这种方法制得的球形 $YOHCO_3 \cdot H_2O$ 均分散颗粒的电子显微镜照片。

也可以利用某些掩蔽剂,如 EDTA、三乙胺或柠檬酸等与金属离子形成配合物,然后利用升温、调节 pH 等手段使配合物逐渐分解,从而控制金属离子有适当的过饱和度,让金属化合物沉淀的成核阶段与生长阶段分开。

形成均分散胶体的生长阶段中要控制所有的晶核同步生长,相变动力学和沉淀动力学的研究成果被引用来分析均分散颗粒的生长过程。一般来讲,颗粒的生长包括沉淀组分向颗粒表面的扩散与已扩散到颗粒表

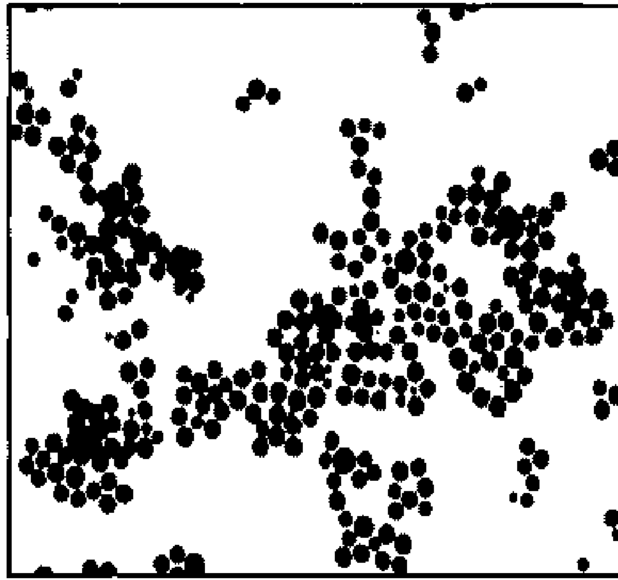


图 3-5 球形 $YOHCO_3 \cdot H_2O$ 均分散颗粒的电镜照片

面上的沉淀组分发生反应两个步骤。因此颗粒的生长过程与扩散过程和反应速率有关，可分为扩散控制生长、反应控制生长和错位控制生长等多种模式。Sugimoto[10]就生长模式对颗粒尺寸的影响进行了探讨。

一个半径为 r 的沉淀颗粒，在其表面附近有厚度为 δ 的扩散层。在表面及距表面 δ 处(即本体溶液中)其沉淀组分的浓度分别为 c_f 和 c_b。根据 Fick 扩散定律，通过半径为 r 的球面上、厚度为 δ 的扩散层中的沉淀组分的流量 Q 为

$$Q = 4\pi x^2 D(\mathrm{d}c/\mathrm{d}x) \tag{3-4}$$

式中，D 为扩散系数，c 为 x 处的沉淀组分浓度。

扩散达到稳态后，Q 对 x 来说是常数，则 x 从 $r+x$ 到 r 对式(3-4)进行积分可得

$$Q = \frac{4\pi Dr(r+\delta)}{\delta}(c_b - c_f) \tag{3-5}$$

若在表面上发生的反应为简单的一级反应，则

$$Q = 4\pi r^2 k(c_f - c_s) \tag{3-6}$$

式中，c_s 为沉淀颗粒的溶解度，k 为反应速率常数。结合式(3-5)与式(3-6)得

$$\frac{c_f - c_s}{c_b - c_f} = \frac{D}{kr}\left(1 + \frac{r}{\delta}\right) \tag{3-7}$$

若 $D \ll kr$,则为扩散控制生长,由式(3-7)可知,此情况下,$c_f \approx c_s$。则式(3-5)可变为

$$Q = \frac{4\pi Dr(r+\delta)}{\delta}(c_b - c_s) \tag{3-8}$$

另一方面,颗粒的生长速率 dr/dt 与 Q 的关系为

$$Q = \frac{4\pi r^2}{V_m}\frac{dr}{dt} \tag{3-9}$$

式中,V_m 为沉积相的摩尔体积。结合式(3-8)及式(3-9)可得

$$\frac{dr}{dt} = DV_m\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta}\right)(c_b - c_s) \tag{3-10}$$

此结果表明,只要能保持 $c_b - c_s$ 恒定,随颗粒长大,dr/dt 减小。这就是说,小颗粒长得快,大颗粒的生长速率减缓,因此最终可形成尺寸分布很窄的均分散体系。在制备 $YOHCO_3 \cdot H_2O$ 均分散颗粒时发现[9],老化时间较短(<1.5h),颗粒的尺寸分布较宽。随老化时间延长,颗粒的大小越来越接近。老化 5 h 后,得到颗粒尺寸很窄的均分散胶体。这种现象由上面的分析可以得到完满的解释。

若 $D \gg kr$,则为反应控制生长。由式(3-7)可知,此情况下 $c_b \approx c_f$。式(3-6)中的 c_f 用 c_b 代替并与式(3-9)结合可得

$$\frac{dr}{dt} = KV_m(c_b - c_s) \tag{3-11}$$

这意味着颗粒的生长速率与颗粒大小无关,故各种大小的颗粒可以同步长大。这与 Nielson[2]提出的多核层生长机理导出的结果相当。

由此可见,只要让颗粒有一定的生长时间,无论是扩散控制生长或反应控制生长都提供了形成均分散胶体的条件,许多制备方法[11,12]需要很长的老化时间,与此有关。不过以上的讨论中,忽略了 c_s 要受颗粒尺寸的影响,并非常数。此外,在颗粒表面上形成的沉淀有二维扩散的可能。有些情况下这些因素起主导作用,则延长老化时间反而会对形成均分散胶体不利。

以上对均分散胶体形成原理的分析难以解释在乳状液和微乳液中均

分散颗粒的形成。为此，曾提出了[13]分隔沉淀区的观点。

如果在发生沉淀反应之前，先将体系分隔成许多微小区域。沉淀反应被限制在这些微区内进行，颗粒的尺寸受到分隔区的限制，所以能形成细小而均匀的颗粒。用油包水型乳状液制备均分散颗粒的过程可用图3.6示意地说明。作为乳化剂的表面活性剂分子首先将体系分割成许多小液滴，液滴内为含金属离子的水相。加入沉淀剂溶液后，沉淀剂进入液滴内并与其中的金属离子发生沉淀反应。沉淀反应消耗掉沉淀剂后可以使液滴内外保持一定的沉淀剂浓度梯度，于是沉淀剂将继续扩散到液滴内，直至液滴内所有的金属离子均被沉淀为止。当液滴内形成一个沉淀颗粒后，表面活性剂分子被吸附在沉淀颗粒的表面，形成了一个保护层。此保护层可以防止沉淀颗粒的相互接近与合并，从而保证了颗粒的细度与均匀性。

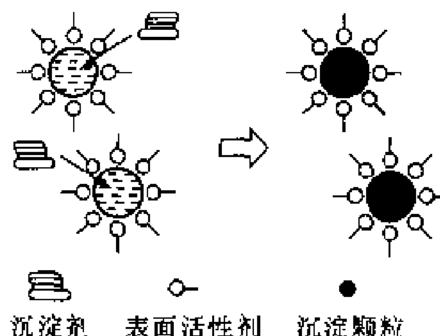


图3-6　油包水型乳状液中均分散颗粒的形成

根据 Kandori 等[14]的研究，形成每个颗粒所需的表面活性剂分子的数目要比形成一个胶束所需的表面活性剂分子的数目大好几个数量级。因此胶束并非分隔区的单元。虽然由于界面张力的作用，通常乳状液的液滴接近于球形，但用乳液法制成的均分散颗粒却不一定都是球。张玉亭等[15]曾用乳状液法制成棒状或针状 $BaCO_3$ 均分散颗粒，以上的分隔沉淀区的观点与国外提出的水池(pool)理论有些不谋而合。根据分隔沉淀区的观点[16]，成功地设计了在胶束溶液中制备草酸钛酰钡均分散胶体的方法。尤其值得一提的是，在胶束溶液中有可能制成尺寸达到微米级的大尺寸均分散体系，而无需先制备预置体。在微米级均分散 $CaCO_3$ 颗粒的制备中实现了这种想法，[17]并发现表面活性剂的浓度对形成颗粒的形状有明显影响。

此外，还用计算机[18]成功地模拟了均分散颗粒的生长过程，这为均分散胶体形成原理的研究提供了有效的手段，邓红梅等[19]运用时间因子法对 $Nd_2(CO_3)_3$ 和 $YOHCO_3$ 的均分散颗粒的生长动力学进行了讨论。

2. 制备方法

在均分散胶体形成原理的指导下，设计了许多制备方法。其主要方法分类介绍于下。

(1) 沉淀法　通过各种手段控制沉淀反应速率，可以制得各种均分散胶体。通常利用化学试剂的强制水解或配合物的分解来控制沉淀组分的浓度。浓度 0.01～0.05 mol/dm^3 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液被封装在密闭的瓶子中，在 100 ℃下保温几十小时甚至数周，$Fe(NO_3)_3$ 发生强制水解，可以生成均分散胶体。研究表明，溶液的 pH 对沉淀颗粒的形状有重要影响，在不同 pH 的溶液中制得了纺锤形、星形及立方双锥形等形状的 Fe_2O_3 均分散颗粒。[20]

利用尿素在不同温度下的水解速率不同，可以有控制地释放沉淀组分 CO_3^{2-} 的速率，因此是制备许多金属氧化物、氢氧化物和碳酸盐均分散胶体的常用方法。图 3－7 为用这种方法制备的橄榄形碱式碳酸锆均分散颗粒的电子显微镜照片。[21]



图 3－7　橄榄形碱式碳酸锆均分散颗粒的电镜照片

取适量的 $HAuCl_4$ 稀溶液，用 K_2CO_3 溶液中和后，加入少量的白磷，可以得到半径约为 1 nm 的高分散度的球形金溶胶。剩余的 $HAuCl_4$ 用甲醛还原，甲醛要在极其缓慢的条件下加入，以便使所还原的金就在原有晶核上聚集，从而避免有新的晶核生成。由于第一阶段生成一定数目的

晶核，第二阶段又是有规律地增长和聚集，因此，可以得到分散颗粒几乎为同一大小的金溶胶。[22]

以很稀的酒石酸铜配合物(1.38×10^{-2} mol/dm^3)与葡萄糖溶液(2.66×10^{-3}mol/dm^3)相混合，混合后很快地加热到95℃，再在冰浴内立即冷却到室温，即可得到胶粒大小一致的氧化铜溶胶。控制试剂浓度及相互间的比例关系，可得到大小及形状不同的均分散 CuO 溶胶。溶胶的形状有：八面体、正立方体、针形或正八面体等。[23]

(2) 预置颗粒法　预置颗粒法也称包封法。例如，可将纳米级的 Fe_2O_3、TiO_2 等细微沉淀预置于含有尿素的 YCl_3 溶液中，经过加热陈化后，碱式碳酸钇就会包封在预置体的表面上。重要的是，一些有机化合物可以包封在无机化合物的预置体上，例如用卵清蛋白可以包封水合氧化铬的颗粒。这为均分散颗粒在药物上的应用提供了可能。用这种方法也制成了精细陶瓷的粉体 $\alpha-Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$均分散颗粒。

(3) 共沉淀法　具有共同阴离子的不同金属盐的溶液，在严格控制的条件下，可按一定次序和一定的比例同时沉淀而形成均分散颗粒。采用此方法制备了由 Al_2O_3 和 Y_2O_3 构成的球形混合组成的均分散胶体，其组成($Y_3Al_5O_{12}$)类似石榴石。[24] 此外，Cu(Ⅱ)/Y(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)/La(Ⅲ)、Ba(Ⅱ)/Ti(Ⅳ)、Pb(Ⅱ)/Ti(Ⅳ)、Y(Ⅲ)/Ce(Ⅲ)和 Y(Ⅲ)/Zr(Ⅳ)等化合物的混合组成均分散胶体均可用这种方法制成。

(4) 相转变法　利用高温处理、化学反应或改变溶液环境等方法处理某种分散颗粒，使其转变成另一种均分散颗粒的方法称为相转变法。这种转变可以保持化学组成不变，只改变颗粒的形状，也可以使化学组成与颗粒形状同时改变。例如，在有氧化剂 NO_3^- 存在的条件下，将氢氧化亚铁溶胶置于90℃下陈化，可得到均分散的氧化铁磁性颗粒。无定形的碱式碳酸镧颗粒浸入水中，可以结晶成片状等。

(5) 溶胶-凝胶法　溶胶-凝胶法[25]广泛用于超微陶瓷粉体的制造。该法是将两种反应组分分别制成溶胶，两种溶胶混合后进行反应。混合溶胶在一定的条件(如温度、pH 等)下缓慢蒸发出水分，转变成凝胶。在凝胶中加入适当添加剂，使溶剂蒸发过程中保持凝胶内部的应力均匀或利用超临界干燥法，可以使溶剂脱去而形成纳米级的均分散颗粒。

(6) 气溶胶法　一种雾状反应组分(液相前驱体)与另一反应组分的蒸气相接触，反应后可生成均分散的产物颗粒，这种方法称为气溶胶法。例如，钛的醇盐雾滴与水蒸气接触后发生水解反应，可制得球形的 TiO_2

均分散颗粒。将雾状苯乙烯与气体的催化剂接触可发生聚合，制成均分散的聚合物气溶胶。可将气溶胶法与包封法相结合，制成复杂成分的均分散胶体。

(7) 乳液法和微乳液法　在乳状液或微乳液中进行沉淀反应制取均分散胶体的方法称为乳液法或微乳液法。1966 年 Hass 等[26]报道用乳液法制备成球形 ThO_2 均分散胶体。随后，$CoCO_3$、$CaWO_3$、Y_2O_3、Au 及 $CaCO_3$ 等均分散胶体相继用乳液法或微乳液法制成。正如在均分散胶体形成原理中所指出的，在这些体系中表面活性剂成分起了重要作用。因此，设计了在胶束溶液中制备均分散胶体的方法[17]，并成功地制成了纳米级和微米级的均分散颗粒。

3. 应用

从均分散胶体中可以分离出形状相同、尺寸相近的均分散颗粒，这种在形状和尺寸上均匀的新材料有着广泛的应用前景。

(1) 验证基本理论　许多基本理论的验证需要形状和尺寸相同的颗粒来进行实验。突出的例子是 Peter 用纺锤形 $BaSO_4$ 均分散颗粒验证了他所导出的非球形颗粒的散射公式。此外，像扩散定律、布朗运动和阿伏加德罗常数等都可借助于均分散颗粒这种近于理想的模型进行验证。Matijevic 最先制成的铁氧化物均分散胶体就是用于铁在大气中腐蚀机理的模拟。

(2) 理想的标准材料　形状和尺寸均匀的颗粒可以作为基准物而用于校准或测定一些仪器常数。有色的均分散颗粒也可作为标定色度的基准物。

(3) 新材料　均分散颗粒已成为理想的磁记录材料在计算机技术中成为不可或缺的重要材料。均分散的感光颗粒在改善胶片质量与提高感光速度方面展示了良好的前景。红宝石和石榴石等激光材料已经可以通过制备均分散胶体的方法来人工合成。用有色的均分散颗粒制成的染料和油墨不仅可以改善印染和印刷品的质量，甚至有可能引发印刷技术上的一场革命。现已成功地用 Y、Ba、Cu 等氧化物均分散颗粒成功地制成超导薄膜[27]，开辟了制备超导材料的新途径。

(4) 催化剂　纳米级均分散颗粒已成为许多化学反应的高效多相催化剂，用于水的分解、石油裂解等。均分散颗粒制成的催化剂可以催化水的光解反应，因而有可能应用于制造太阳能电池。

(5) 精细陶瓷　均分散颗粒作为陶瓷粉体,可以烧制出一系列具有特殊性能的精细陶瓷,从而为提高当代技术提供许多性能独特的新材料。由于采用均分散颗粒作为陶瓷粉体,陶瓷的烧结温度也可明显降低。

参考文献

1. 欧阳凯平等．化工进展．1991,(2)
2. Nielsen A E. Kinetics of Precipitation. Oxford: Pergamon Press, 1964
3. 陈宗淇,王光信,滕弘霓．化学通报．1990,(1):23
4. Matijevic E. Progress Colloid Ploymer Sci. 1976,**61**:24
5. Matijevic E. Pure & Appl. Chem. 1988,**10**:1479
6. LaMer V K, Dinegar R H. J. Am. Chem. Soc. 1950.**72**:4847
7. Fievet F, Lagier J P, Finglarz M. Mat, Res. Soc. Bull, 1989,**1**:29
8. Shaw W H R, Bordeaux J J. J. Am. Chem. Soc ,1955,**77**:4729
9. 王光信,赵长贵,陈宗淇,张玉苓．物理化学学报．1991,7(6):655
10. Sugimoto T. Adv. Colloid Interface Sci.,1987,**28**:65
11. Matijevic E, Scheiner P. J. Colloid Interface Sci.,1987,**63**(3):509
12. Katsanis E P, Matijevic E. Colloid Surfaces. 1982,**5**:43
13. 王光信,陈宗淇．青岛化工学院学报．1993,**14**(1):1
14. Kandori K, Kon-no K, Kitahara A. J. Colloid Interface Sci.,1988,**122**:78
15. 张玉亭等．第六届全国胶体与界面化学学术会议论文集．北京,1993,250
16. 王光信,侯耀永,陈宗淇．高等学校化学学报．1992,**13**:682
17. 曹玮,阚玉胜,王光信．山东化工．1996,(2):8
18. 王泽新等．科学通报．1990,19,1477;高等学校化学学报．1992,13,670
19. 邓红梅,徐燕,顾翼东．化学通报．1995,**53**:867
20. 王光信,陈宗淇,张玉苓,殷世刚．物理化学学报．1991,**7**(6):699
21. 王光信,孙浩贤,侯耀永,陈宗淇．物理化学学报．1993,**9**(6):815
22. Zsigmondy R. Z. Phys. Chim. 1906,**56**:65
23. McFadyen P. J. Colloid Interface Sci,1973,**44**:95
24. Hsu W P, Wang G, Matijevic E. Colloid Surfaces. 1991.**61**:255
25. Dislich H. Angew Chem. Int. Ed. Engl.,1971,**10**(6):363
26. Hass P A, Clinton S D. Ind. Eng. Chem. Product Res. Devel. 1966,**5**(3):236
27. Zhang Y, Cheng D, Chen Z, Wong G, Han E Wu S, Li S, Chen X. Xie S. Modern phys. Lett. B.,1992,**6**(2):1371. J. Mater. Sci.,1993,**14**(5):714 Chinese Sci. Bull.,1993,38,23

第四章　分散体系的物理化学性质

(一) 动力性质

4.1 布朗运动[1]

1827年,植物学家布朗在显微镜下,发现花粉的微粒在水中悬浮,并作不规则的运动,不但可以作平移运动,而且还能转动。最初,认为这种无序运动,是生命运动的象征,可是不久便发现,所有足够小的粒子,都有这种运动,而且粒子运动与温度成正比,与粒子质量成反比,并与固体粒子的化学组成无关。后人称这种运动为布朗运动。

产生布朗运动的原因,是液体分子对固体粒子撞击的结果。固体粒子是处在液体分子包围之中,而液体分子一直处于不停的、无序的热运动状态,撞击着固体粒子。如果粒子较小,那么在某一瞬间,粒子各个方向所受力不能相互抵消,就会向某一方向移动,在另一瞬间又向另一方向移动。因此,造成粒子的无规则运动。当粒子直径约大于5 μm时,就没有布朗运动,这是不难理解的。因为粒子在各瞬间所受的撞击次数随粒子的增大而增加,粒子越大,在周围受到的撞击相互抵消的可能性也越大。所以大粒子没有布朗运动。如果粒子大小在胶体分散的范围内,所受的撞击数较少,因而受力的不平衡可能性较大,胶体粒子的布朗运动显著。

在显微镜下观察胶体粒子的布朗运动,粒子是曲折无序运动,呈"之"字形前进。每单位时间内的位移距离和方向都是不同的。所以,在x、y、z三个方向上都有位移,而且每个方向上的机会都是均等的。但是经过一定时间后,粒子在某一个方向上有一个平均位移,这个平均位移是可以计算的。

假如在一个截面为单位面积的圆筒内盛溶胶,若只考虑粒子在x方向上的位移,经过t时间后,在x方向上一个粒子所走的平均路径是$\bar{x}$值。即一个粒子所走的x方向投影距离,如图4-1所示。如果在AB

平面到 CD 平面的区域内，沿着 x 方向粒子浓度逐渐降低，而每个平面内浓度是相等的。若从 AB 到 EF 平面距离为 $\bar{x}$，在此区域内平均浓度为 c_1。同样，由 EF 到 CD 的距离也是 $\bar{x}$，平均浓度为 c_2。在 EF 平面两侧可以找出两个平面。其浓度分别为 c_1 和 c_2，用虚线表示，因为浓度的分布是连续的，故两个平面正好在 AB、EF 平面和 EF、CD 平面的中间，距 EF 平面距离均为 $\frac{1}{2}\bar{x}$。在 t 时间内，自右而左通过 EF 的粒子数为 $\frac{1}{2}\bar{x}c_2$，而由左向右通过 EF 的粒子数为 $\frac{1}{2}\bar{x}c_1$。因为 $c_1 > c_2$，则由左到右通过 EF 的净粒子数为

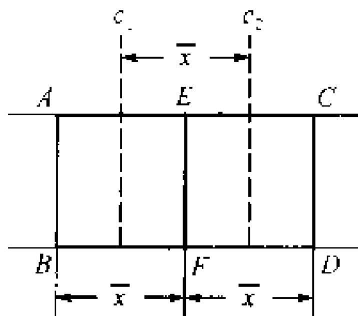


图 4－1　布朗运动示意图

$$\frac{1}{2}\bar{x}c_1 - \frac{1}{2}\bar{x}c_2 = \frac{1}{2}\bar{x}(c_1 - c_2)$$

在有浓差下，粒子总是从浓的区域向稀的区域扩散。若无外来干扰，在一定温度下，EF 平面上扩散粒子数与浓度梯度，以及扩散时间成正比，由图 4－1 可得浓度梯度为 $(c_1 - c_2)/\bar{x}$，所以扩散粒子数为 $D\left(\frac{c_1 - c_2}{\bar{x}}\right)t$，$D$ 为扩散系数，故[2]

$$\frac{\bar{x}}{2}(c_1 - c_2) = D\left(\frac{c_1 - c_2}{\bar{x}}\right)t$$

$$(\bar{x})^2 = 2Dt$$

或

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt} \tag{4-1}$$

现在进一步讨论粒子扩散系数 D 的物理意义，若粒子为球形，由于介质分子碰撞粒子，在 x 方向所产生的净力为 F，若粒子的质量为 m，则

$$m\frac{dv}{dt} + fv = F$$

式中，f 为阻力系数，按 Stokes 公式 $f = 6\pi\eta a$，a 为粒子半径，η 为介质粘度，v 为粒子移动速度。若只考虑 x 方向移动，则

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + 6\pi\eta a\frac{dx}{dt} = F \tag{4-2}$$

因为

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2)=m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+mx\frac{d^2x}{dt^2}$$

$$x\left(\frac{dx}{dt}\right)=\frac{1}{2}\frac{d}{dt}(x^2)$$

故式(4 2)变为

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(x^2)+3\pi\eta a\frac{d}{dt}(x^2)=m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+Fx \qquad (4-3)$$

上式只讨论一个粒子的位移，实际体系中粒子数很多，各粒子的位移也各不相同，现取一平均值，令$\overline{x}$为各粒子在x方向上的平均位移，则

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(\overline{x})^2+3\pi\eta a\frac{d}{dt}(\overline{x})^2=m\left(\frac{d\overline{x}}{dt}\right)^2+F\overline{x} \qquad (4-3a)$$

为数众多的粒子，在各个方向所接受的碰撞概率总是相同的，受的平均力也相同，所以

$$F\overline{x}=0$$

已知微粒的动能为

$$m\left(\frac{d\overline{x}}{dt}\right)^2=mv^2=kT=\frac{R}{N_A}T$$

式中，T是温度，N_A为阿伏加德罗常数，又令

$$Z=\frac{d}{dt}(\overline{x})^2$$

所以式(4-3a)可写成：

$$\frac{m}{2}\frac{dZ}{dt}+3\pi\eta aZ=\frac{R}{N_A}T \qquad (4-3b)$$

解上式得

$$Z=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{3\pi\eta a}+k\exp\left(-\frac{6\pi\eta a}{m}\right)t$$

粒子移动x所需时间t，比粒子的平均质量m要大得多，所以右边第二项可以忽略，即

$$\frac{d(\overline{x})^2}{dt}=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{3\pi\eta a} \qquad (4-4)$$

因 $t=0$ 时，$\overline{x}=0$，积分式(4-4)得

$$(\overline{x})^2=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{3\pi\eta a}\cdot t \tag{4-5}$$

将式(4-5)与式(4-1)比较得

$$D=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{6\pi\eta a} \tag{4-6}$$

在推导过程中，假设胶体粒子是球形的，所以式(4-6)可表示为

$$DN_A f=RT$$

或

$$Df=kT \tag{4-7}$$

式(4-7)比式(4-6)更有普遍意义，因为只要得到阻力系数 f，任何形状的粒子运动都遵循式(4-7)。式(4-6)是否符合实际，应当用实验来检验。Svedberg 取直径为 25 nm 的均分散金溶胶，用超显微镜观察金溶胶粒子的位移，测定在 t 时间内，胶体粒子的平均位移为 $\overline{x}$。将 $\overline{x}$ 代入式(4-1)，计算得扩散系数 D。再用实验时的温度、胶粒的球形半径 a，介质粘度 η 以及求得的 D 值代入式(4-6)，计算得到的 $N_A=6.2\times10^{23}$，这与真正的阿伏加德罗常数十分接近，因此证明以上推导所得的式(4-1)和式(4-6)是正确的。

4.2 涨落现象

如用超显微镜来观察溶胶粒子的运动，可以发现很有趣的现象。从一个很大体积的溶胶来看，粒子的分布是均匀的。但是从很小体积来观察粒子的分布，由于有布朗运动，小体积内粒子数目会有变化，有时比较多，有时比较少。在小体积内，这种粒子数目的时多时少的变动现象，叫涨落现象。溶胶的涨落现象是研究溶胶的光散射等许多性质的基础。

涨落现象的规律，可以从小体积内出现粒子数目的概率来解决。

设在某个体积为 V 的中间划出一小体积 v，在 V 体积中的粒子数为 N，则在 v 中间的平均粒子数为 ν，$\nu=(v/V)N$。一个小粒子在 v 中的

概率为 v/V。而 n 个粒子同时出现在 v 中的概率为 $(v/V)^n$，而其余的 $N-n$ 个粒子出现在 $V-v$ 中的概率为 $[(V-v)/V]^{N-n}$，由于各个粒子没有区别，在 N 个粒子数中任意取 n 个粒子组合有 $N!/n!(N-n)!$ 种，所以在 v 体积内出现 n 个粒子的概率应为

$$W_n = \frac{N!}{n!\ (N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$$

体积与粒子数关系为 $\left(\frac{v}{V}\right)=\left(\frac{\nu}{N}\right)$，$\nu$ 为 v 体积内平均粒子数，上式可改写为

$$W_n = \frac{\nu^n}{n!}\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{N-n}\frac{N}{N}\cdot\frac{N-1}{N}\cdot\frac{N-2}{N}\cdots\frac{N-n+1}{N}$$

因为 $N \gg n$，同时 $N \gg \nu$，所以最后几项可近似为 1，且

$$\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{N-n} = \left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{\frac{N-n}{\nu}(-\nu)} \approx \left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{-\frac{N}{\nu}(-\nu)}$$
$$= \exp(-\nu)$$

故得

$$W_n = \frac{\nu^n}{n!}\exp(-\nu) \qquad (4-8)$$

涨落的涵义是指在 v 体积内出现的平均粒子数 ν，与实际测得的粒子数 n 的差别，或称为偏差。从其涵义可定义为 $(n-\nu)/\nu$。因为 $n-\nu$ 项出现正偏差和出现负偏差的概率相同，故令 $\delta=\sqrt{(n-\nu)^2}$，所以涨落的正确表示应为 $|\delta/\nu|$。

计算 n 对 ν 的平均偏离，也就是最概然偏离：

$$(n-\nu)^2 = \sum_0^\infty (n-\nu)^2 W_n$$
$$= \sum_0^\infty n^2 W_n - 2\sum_0^\infty n\nu W_n + \nu^2\sum_0^\infty W_n$$

因为

$$\sum_0^\infty \frac{\nu^{(n-1)}}{(n-1)!} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}\exp(\nu)$$

将上式的各项计算如下：

$$\sum_0^{\infty} W_n = \exp(-\nu) \sum_0^{\infty} \frac{\nu^n}{n!} = \exp(-\nu) \cdot \exp(\nu) = 1$$

$$-2\nu \sum_0^{\infty} nW_n = -2\nu \sum n \frac{\nu^n}{n!} \exp(-\nu)$$

$$= -2\nu^2 \sum \frac{\nu^{(n-1)}}{(n-1)!} \exp(-\nu) = -2\nu^2$$

$$\sum n^2 W_n = \exp(-\nu) \cdot \nu \frac{d}{d\nu} \sum n \frac{\nu^n}{n!}$$

$$= \exp(-\nu) \cdot \nu \frac{d}{d\nu} \left(\nu \frac{d}{d\nu} \sum \frac{\nu^n}{n!} \right)$$

$$= \exp(-\nu) \cdot \nu \frac{d}{d\nu} \nu \exp(\nu) = \nu + \nu^2$$

所以　$$(\delta)^2 = (n-\nu)^2 = \nu + \nu^2 - 2\nu^2 + \nu^2 = \nu$$

因此　$$\delta = (\nu)^{1/2}$$

相对偏离为

$$\frac{\delta}{\nu} = \frac{1}{(\nu)^{1/2}} \tag{4-9}$$

从式(4－9)可见，ν 的数字愈大，则偏离愈小。例如 $\nu = 100$，则 $(\delta/\nu) = (1/10)$，表示有 10% 的涨落，如果 $\nu = 10000$，则 $(\delta/\nu) = (1/100)$，涨落仅占全数的 1%。此结论与实际情况相符。

以上理论的推导也可以用实验来证实。用超显微镜观察溶胶粒子，在大体积内划出一个很小的体积，观察出现的粒子数。表 4－1 是 Svedberg 的实验记录。观察的小体积是 1 064 μm^3，均分散的金溶胶粒子的质量为 2.1×10^{-15}g，共观察 518 次，粒子数目的确定是利用照片摄影直接记录。在此体积内的平均粒子数 ν 为 1.545。若 $\sum Z(n)$ 代表总观察次数，n 个粒子出现的次数为 $Z(n)$，所以 n 个粒子出现的概率为 $Z(n)/\sum Z(n)$。将观察所得概率数，与按式(4－8)计算所得概率数两者进行比较，是很相符合的。

涨落现象是溶胶、高分子溶液某些物理化学性质的基础。其实在真溶液中的小分子、离子，甚至大气中的空气分子，都存在涨落现象，所以天空和海洋都是蔚蓝色的，这是因为分子运动引起局部涨落，产生光散射的缘故。

表 4-1　金溶胶的涨落现象

数目 n	出现次数 $Z(n)$	观察的概率 $W(n)$	按式(4-8)计算概率
0	112	0.216	0.212
1	168	0.324	0.328
2	130	0.251	0.253
3	69	0.133	0.130
4	32	0.062	0.050
5	5	0.010	0.016
6	1	0.002	0.004
7	1	0.002	0.001

4.3 扩散现象

和真溶液一样，当存在浓差时，溶胶的粒子必然从浓的区域向稀的区域扩散。从微观现象来看，真溶液的扩散是分子热运动的结果，而溶胶的胶粒扩散，是粒子的布朗运动引起的。若考虑图 4-2 中的 AB 平面，它的左边浓度比右边浓度高，如只考虑单方向扩散，并设 m 为扩散量，则通过 AB 平面的扩散速度 $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$，与该处的浓度梯度 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ 及 AB 的截面积 A 成正比，故可用下式表示：

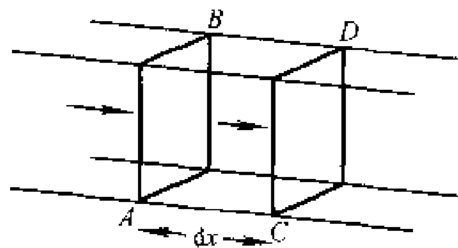


图 4-2　扩散示意图

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = -DA\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right) \tag{4-10}$$

式(4-10)是 Fick 第一定律，式中的负号是因为扩散方向与浓度梯度方向相反，D 是扩散系数，它的物理意义是：在单位浓度梯度下，单位时间内，通过单位面积的质量。

Fick 第一定律只能适用于浓度梯度恒定情况下，实际上在扩散过程中，浓度梯度是变化的，若进入 AB 的扩散量为 $-DA(\partial c/\partial x)$，离开 CD 的扩散量为 $-DA\left[\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\mathrm{d}x\right]$，此小体积元内，粒子增长速度为

$$-DA\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)+DA\left[\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\mathrm{d}x\right]=DA\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\mathrm{d}x\right]$$

所以，随时间每单位体积内浓度的变化为

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=\frac{DA\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\right]\mathrm{d}x}{A\mathrm{d}x}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)$$

即得

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \tag{4-11}$$

式(4－11)是 Fick 第二定律，这是扩散的普遍公式，在这里假设 D 不随浓度而改变，实际上对于多数体系，特别是线型高分于溶液，D 是浓度的函数，所以式(4－11)仅仅是理想公式，实际上应表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{4-12}$$

通过扩散实验，并运用 Fick 扩散公式，可求得溶胶粒子的扩散系数 D，从 D 就可求得粒于大小和形状。这是扩散现象的最基本用途之一。

研究扩散现象的实验方法有两种。[4]

1. 自由界面法

此法是先使溶液与溶剂形成一个非常明显的交界面，然后测定扩散过程中浓度的改变，或浓度梯度的变化，利用式(4－10)和式(4－11)即可计算 D 值，测定浓度或浓度梯度变化的方法很多，现在最盛行的方法是光学方法，包括光的吸收法、折光率法、干涉法等。自由界面法的关键，是实验开始时的交界面，必须非常分明，实验过程中要防止对流和外界干扰，温度应控制在±0.001 ℃以内，严格避免任何震动。

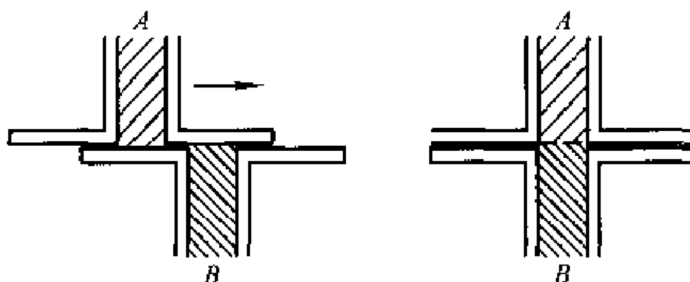


图 4－3　自由界面法的界面获得

图 4－3 中所介绍的是现在比较通用的一种小型扩散池，扩散池是用石英玻璃制成，两池接触处是磨平密封的，彼此可以来回滑动。先在 A 池内装入溶液，再在 B 池内注入溶剂，待温度达到平衡，平推上池，直到上下池对齐，这时在上下池两液体接触处出现很清晰的界面。实验开始后，用光学方法不断记录浓度变化规律。图 4－4 表示浓度和浓度梯度变化，为了保证界面扩展只是由扩散所引起，要很严格控制温度，防止液面对流。横坐标代表上下池的距离 x，纵坐标是用光学方法测得各点的浓度 c。t 代表扩散时间。

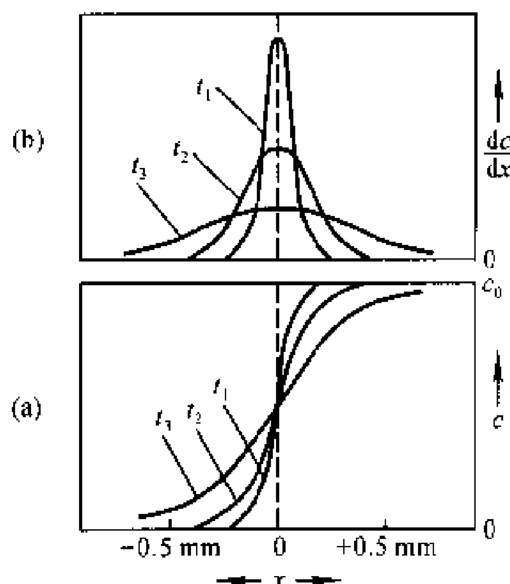


图 4－4　在界面附近，不同时间（$t_1 = 100$ s，$t_2 = 400$ s，$t_3 = 2\ 500$ s）的浓度

(a) 浓度分布曲线，(b) 浓度梯度曲线

当上下池刚接触时，上池的浓度是 0，下池浓度为 c_0，如果长时间接触，最后上下池内浓度相等，如果上下池的体积相同，最后浓度为 $c_0/2$。所以式（4－11）的边界条件为

$t = 0$ 时　　　$x < 0, c = 0$

　　　　　　　$x > 0, c = c_0$

$t = \infty$ 时　　　$c = \frac{1}{2}c_0$（在任何位置上）

将式（4－11）作 Laplace 变换，并经积分计算[3]得

$$c(t, x) = \frac{c_0}{2}\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y \exp[-y^2]\mathrm{d}y\right\} \tag{4-13a}$$

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \tag{4-13b}$$

式中，c 代表在 x 位置上、t 时间的浓度。而测得的是界面上的浓度梯度，因此，积分式（4－13a）得

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = -\frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \tag{4-13}$$

式(4－13)与 Gauss 误差分布的形式相同，得图 4－4(b)的形式。

在两界面接触处，即 $x=0$，这时浓度梯度 h 最大，令 $(\mathrm{d}c/\mathrm{d}x)_{x=0}=h$，则

$$h=-\frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \tag{4-14a}$$

或

$$D=\frac{c_0^2}{4\pi th^2} \tag{4-14b}$$

图 4－4(a)表示不同位置的浓度分布曲线，图 4－4(b)表示微分分布曲线与距离关系。在分界面处的浓度梯度 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}h$ 就是 h 值，不同时间就有不同 h 值，将不同时间的 h 和 t 代入式(4－14b)中，就可以求得 D 值。

本方法适用范围广泛，结果精确，但实验条件十分严格。同时，实验样品必须是均分散体系，才能有明确界面。所以样品必须分级，将低分子部分除去，才能得到可靠结果。

2. 多孔塞法

两种液体用烧结玻璃粉隔膜分开，如图 4－5，在隔膜上部盛放溶液或溶胶，下部纯溶剂，玻璃隔膜的孔径为 5～15 μm，液体在隔膜孔径中可以自由移动，下部液体要不断搅拌，保持其浓度均匀，这种搅动不会影响扩散作用，因为穿透性隔膜仅供溶质分子(或胶粒)越过。每隔一段时间的浓度变化，可用一般分析方法测定，然后从 Fick 第一定律公式得

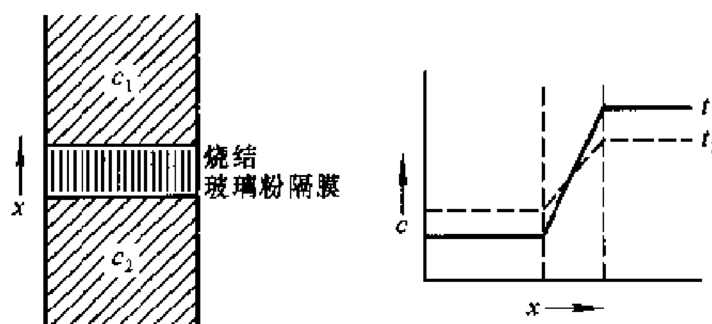


图 4－5　多孔塞法

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=-SD\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

$$\frac{dm}{dt}=-\frac{SD(c_1-c_2)}{l}$$

式中，S 是玻璃粉隔膜中孔的总横截面积，l 是孔的有效长度，所以 S/l 为仪器常数，其数值可以用已知扩散系数的物质来求出。

本法的优点是简单、不怕振动，分析方法不受限制，特别是对于生物学中的酶、病毒等，非常适用。但本法也存在两个缺点：①多孔性的玻璃对扩散物质的吸附，以及玻璃小孔内贮存的气泡，对仪器常数 S/l 都有影响，而且这种影响难以避免。②如用低分子量物质来校正仪器常数 S/l，则对高分子物质或溶胶未必适用，特别是对于不对称性的物质，这种校正更无实际意义。

扩散系数是胶体粒子动力性质的一个重要数据，从式(4-6)知，它在一定条件下仅与粒子大小有关的常数。事实上，在实际体系内，D 并不是常数，通常认为影响扩散系数 D 的因素有：

(1) 分散相状态　以上讨论，都是以粒子大小一样的均分散体系为基础，所以式(4-11)和式(4-10)可以代表实验结果，而且不同方法所求得的 D 值也一致。如果是多分散体系，每种大小的颗粒都服从式(4-10)，都有一个独立的扩散系数 D。体系的扩散曲线是各级大小粒子相互叠加的结果。由实验测得的扩散系数，实际上是平均值，是重均扩散系数。

(2) 溶胶的非理想性　非理想性来自粒子之间的相互作用和粒子形状的不对称性。以上都是讨论稀溶液，所以相互作用可忽略不计。事实上，D 与浓度有如下依赖关系：

$$D_c=D_0(1+K_Dc) \tag{4-15}$$

式(4-15)为经验公式。D_0 是无限稀释时的扩散系数，因为粒子间没有相互作用，则 $D_0=kT/f_c$，c 是质量浓度，f_c 是浓度 c 时的粒子阻力系数，也可用摩尔阻力系数 F_c 来表示即 $D_0=RT/F_c$，K_D 是常数，表示了溶液的非理想性，若为理想溶液 $K_D=0$。

扩散系数对浓度的依赖性，还表现在对扩散曲线的形状影响，如 D 不是常数，则图 4-4(b)的浓度梯度分布曲线会失去对称性；若 D 随浓度的增加而增加，则曲线高峰将从界面处移向溶剂中。反之，若 D 值随浓度的增大而减少，则高峰将移向溶液方面。所以根据曲线的不对称性图像，可以估计 D 与浓度的关系。

(3) 粒子大小与形状 由式(4－7)得知，扩散系数与粒子运动时的阻力系数 f 成反比。而 f 与粒子的大小、形状以及介质因素有关，这里只介绍几种简单模型。

球形粒子 从 Stokes 定律知，$f=6\pi\eta a$，η 为介质粘度，于是扩散系数 D 为

$$D=\frac{RT}{6\pi\eta N_A a} \tag{4-16a}$$

因此通过 D 值，可求得粒子半径。

非球形粒子 粒子移动方向可以和粒子的三个相互垂直轴中的任何一根平行，因此可以有下列三个表达式：

$$D_1=\frac{RT}{Nf_1} \qquad D_2=\frac{RT}{Nf_2} \qquad D_3=\frac{RT}{Nf_3}$$

如果粒子移动时无一定取向，从实验测得的 D 值与它们之间的关系是

$$D=\frac{1}{3}(D_1+D_2+D_3)=\frac{RT}{3N}\left(\frac{1}{f_1}+\frac{1}{f_2}+\frac{1}{f_3}\right) \tag{4-16b}$$

为便于讨论，一般将粒子当作一个旋转椭圆体，那么 $f_2=f_3$，椭圆体分为长圆体(prolate)和扁圆体(oblate)两种，前者$(a/b)>1$，是绕长轴旋转的长椭圆体，后者是绕短轴旋转的扁椭圆体，故$(b/a)>1$，令 $J=(b/a)$，J 称为轴比。Perrin 等从理论上导出旋转椭圆体的阻力系数比与轴比间的关系式：

长圆体：

$$\frac{f}{f_0}=\frac{D_0}{D}=\frac{(1-J^2)^{1/2}}{J^{2/3}\ln\left[\dfrac{1+(1-J^2)^{1/2}}{J}\right]}$$

扁圆体：

$$\frac{f}{f_0}=\frac{D_0}{D}=\frac{(J^2-1)^{1/2}}{J^{2/3}\tan^{-1}(J^2-1)^{1/2}} \tag{4-16}$$

式中，f 是椭圆粒子扩散时的阻力系数，f_0 是等效圆球的阻力系数，即同重量、同体积球的阻力系数。若等效半径为 a_0，则

$$\frac{4}{3}\pi a_0^3 = \frac{4}{3}\pi ab^2\left(或\frac{4}{3}\pi a^2 b\right)$$

f/f_0 称阻力系数比，不对称质点的 f/f_0 永远大于 1，其值与轴比 b/a 有关。愈不对称则偏离 1 的程度也愈甚，不同轴比值的椭圆体的 f/f_0，可以由式(4－16)求得，见图 4－6。

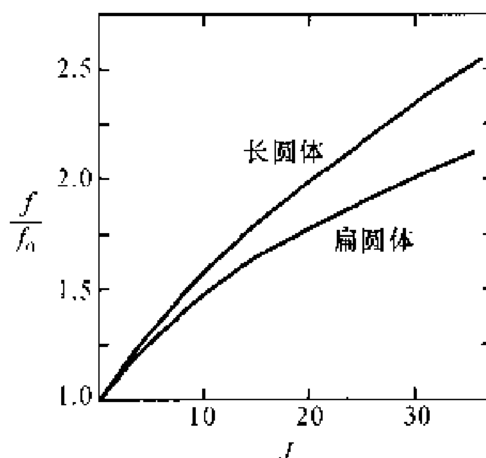


图 4－6　椭圆的阻力系数——Perrin 因子 f/f_0 与轴比 J 的关系

溶胶扩散作用的一个重要现象是渗透压，渗透压的产生，是溶剂分子碰撞半透膜的结果，它是由分散相的粒子数目所决定，不是以分散相的质量来定，也是符合依数性质的。一般溶胶的粒子数目与真溶液小分子相比，相差很远，粒子浓度很稀。例如，某 As_2S_3 溶胶，已知每升中含有 7.2 g，它的半径为 10 nm，并知 As_2S_3 的相对密度为 2.8，可以算出每升内的粒子数为 6×10^{17}个。计算在 0℃ 时的渗透压为

$$\Pi = cRT = \frac{6\times10^{17}\,\mathrm{L}^{-1}}{6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}}\times 8.314\ \mathrm{Pa\cdot m^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 273\ \mathrm{K}$$

$$= 2.26\ \mathrm{Pa}$$

这样小的渗透压在实验室中不易测准，所以溶胶的渗透压没有多大实际意义。这样稀的浓度，使其他依数性质，如沸点升高、冰点降低等，更是微不足道。

4.4　沉降与沉降平衡

溶胶中粒子的比重，一般大于液体，在重力场的作用下，胶体粒子会沉降。沉降是溶胶动力不稳定性的主要表现。沉降的结果，使得溶胶下部的浓度增加，上部浓度降低，破坏了它的均匀性。这样又引起了扩散作

用，下部较浓的粒子将向上移动，使体系浓度趋于均匀。沉降作用与扩散作用，恰好相反。沉降与扩散，可以看作是矛盾的两个方面，构成了体系的动力稳定状态。

若胶体粒子为球形，半径为 a，密度为 ρ，分散介质的密度为 ρ_0，则向下沉的重力 F_1 为

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho - \rho_0)g$$

式中，g 为重力加速度。粒子是以速度 v 下沉，按 Stokes 定律所受阻力 F_2 为

$$F_2 = 6\pi\eta av$$

当 $F_1 = F_2$ 时，粒子以匀速下降，则

$$v = \frac{2a^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}g \tag{4-17}$$

要满足上式，必须符合以下三个条件：

(1) 球形粒子的运动要十分缓慢，周围液体呈层流分布。

(2) 粒子间距离是无限远，即粒子间没有相互作用，粒子与容器壁也无作用。

(3) 液相是连续介质。

由式(4－17)可以看到，沉降速率 v 与 a^2 成正比，所以粒子的大小对沉降速率影响很大。根据此式可以计算出各种大小不同粒子上升(或下降)1 cm 所需的时间，现以金和苯的粒子为例，列于表 4－2 中。

表 4－2　悬浮在水中的粒子上升或下降 1 cm 所需时间

粒子半径/μm	金	苯
10	2.5s	6.3 min
1	42 min	10.6h
0.1	7h	44d
0.01	29d	12a
0.0015	3.5a	540a

由表中可以看出，大于 0.1 μm 的粒子，放置一段时间以后，似乎都会下沉到容器的底部。但实际情况并非如此。因为式(4－17)的计算，是假定体系处在静止、孤立的平衡状态下，而实际上还有外界条件的影响，

如温度的对流、机械振动等，都会阻止沉降。特别是粒子小于 0.1 μm 时，还应考虑与沉降作用相对抗的扩散作用。因此，当粒子下降到某一程度，所产生的浓度梯度，使得这两种作用力相等时，体系处在沉降平衡的状态。在平衡状态下，容器底部的浓度最高，随着高度的上升，浓度逐渐下降，这种浓度的分布与地球表面上大气层分布相似。

若一个圆柱形容器，它的截面积为一个单位，如图 4－7 所示，在高度为 h 的 a 处，粒子的物质的量浓度为 c，在高度为 $h+\mathrm{d}h$ 的 b 处的浓度为 $c-\mathrm{d}c$。在 a、b 两层间的容积为 $\mathrm{d}h$，它的总扩散力为

$$\mathrm{d}\Pi = RT\mathrm{d}c$$

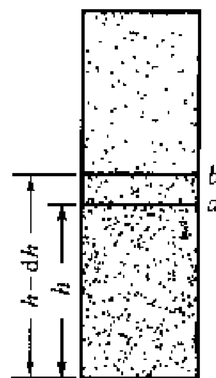


图 4－7 溶胶的沉降平衡状态

在 $\mathrm{d}h$ 容积内的总粒子数为 $\left(\frac{c+c-\mathrm{d}c}{2}\right)N_\mathrm{A}\mathrm{d}h$，即 $cN_\mathrm{A}\mathrm{d}h$，N_A 为阿伏加德罗常数。那么，每个粒子向上扩散力应为 $RT\mathrm{d}c/cN_\mathrm{A}\mathrm{d}h$。每个粒子在溶剂中所受的重力为 $4/3\pi a^3(\rho-\rho_0)g$。当达到平衡后，重力应等于扩散力，则

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g = -\frac{RT}{N_\mathrm{A}c}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}h}$$

式中的负号是因为浓度随高度的升高面减少，积分上式得

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g(h_2-h_1) = \frac{RT}{N_\mathrm{A}}\ln\frac{c_1}{c_2}$$

或

$$c_2 = c_1\exp\left[-\frac{N_\mathrm{A}}{RT}\frac{4}{3}\pi a^3(\rho-\rho_0)g(h_2-h_1)\right] \qquad (4-18)$$

为检证此式的正确性，Perrin 用大小在 1 μm 左右的均分散藤黄溶胶粒子，分散在水中，注入圆柱形容器内，待到达平衡后，测定不同高度的粒子浓度，将测得的不同高度粒子数，代入式(4－18)，求得 N_A 为 6.8×10^{23}。Westgren 用同样方法测定均分散的金溶胶的粒子分布，求得 N_A 为 6.05×10^{23}。这些数据与阿伏加德罗常数很接近。这就表示式(4－18)比较正确。

粒子的浓度随高度的不同的分布情况，决定于粒子半径和它与介质

的密度差。粒子半径愈大,则浓度随高度变化也越明显。在表 4 - 3 中列举几种不同大小的均分散体系的分布情况,这些数据都是在没有外界干扰条件下得到的。

表 4 - 3　高度分布定律[5]

体　　系	分散粒子直径/nm	粒子浓度降低一半时的高度
藤黄悬浮体	230	3×10^{-3} cm
粗分散金溶胶	186	2×10^{-5} cm
金溶胶	8.35	2 cm
高分散金溶胶	1.86	215 cm
氧气	0.27	5 km

在表 4 - 3 中,氧气浓度降低一半的高度为 5 km,这与地面上 5 km 高度的大气压降低一半的情况相符。粒子直径为 1.86 nm 的金溶胶,在 10 cm 高度,浓度只改变了 2%,所以这类金溶胶在外观上看不出有沉降的粒子。可是直径为 186 nm 的金溶胶粒子,只要高度到 2×10^{-5} cm 处,它的浓度就减低一半。这类溶胶实际上已完全沉降了。小粒子的溶胶,能自动扩散,并使整个体系均匀分布,这种性质称为动力稳定性。而粗粒子的溶胶,由于布朗运动微弱,沉降则成为它的主要特征,称为动力不稳定性。

多分散体系的沉降平衡较为复杂,各种大小不同的粒子的分布平衡是不一样的,所以达到平衡以后,上部粒子的平均大小要小于下层粒子的平均大小。如果在一个很高的圆柱形容器内,盛以粒子大小不同的多分散体系,放置足够长的时间,粒子大小的分布,将随柱的高度而不同。实际工作中,就是按此原理,对多分散体系的粒子大小进行分级筛选。

4.5　沉 降 分 析[6]

在生产实际中所遇到的体系,绝大多数为多分散悬浮体,半径一般在 0.1 μm 以上。体系的粒子大小分布关系到产品质量和生产工艺,沉降分析是测定体系粒子大小分布的一种较简便方法。

如果粒子是均分散体系,通过测定粒子下沉的速率 v,就能求得半径 a,从式(4 - 17)得

$$a=\left[\frac{9}{2}\frac{\eta v}{(\rho-\rho_0)g}\right]^{1/2}=\left[\frac{9}{2}\frac{\eta}{(\rho-\rho_0)}\frac{1}{g}\right]^{1/2}\left[\frac{h}{t}\right]^{1/2} \quad (4-19)$$

式中，h 是在 t 时间内粒子下沉距离。

事实上，这种体系极为罕见，大多数的体系是由大小不等的粒子组成。对于多分散体系的粒子大小分布的测定方法如下。

如图 4－8 所示。在悬浮液的液面下，放一个轻而薄的金属盘，用极细的金属丝（或玻璃丝）将盘与天平相连。随时可称得其质量。盘子离液面距离为 h，在 t 时间内落入小盘的沉积物质量为 m。沉积物包括两部分，一部分是半径超过某一数值 a_1 的粒子，在 t 时间内可以完全沉降在盘上的质量为 m_1，半径 a_1 可以用距离 h 值代入式（4－19）计算得到。另一部分是半径小于 a_1 的粒子，这些粒子只有部分沉降在盘上，设这部分粒子的沉降速率是常数，$v=\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$，在 t 时间后这部分沉积物质量为 $t(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)$，所以在 t 时间内两部分沉积物的总质量为

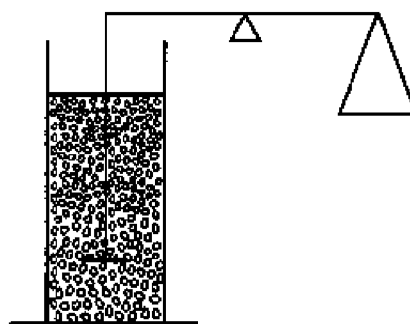


图 4－8　沉降天平示意图

$$m=m_1+t\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$$

式中，m_1 为在 t 时间内已经完全沉降在盘内的分散相中较粗的粒子，而第二部分只是部分沉降的粒子。以 t 对上式微分得：

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}+t\frac{\mathrm{d}^2m}{\mathrm{d}t^2}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t}=-t\frac{\mathrm{d}^2m}{\mathrm{d}t^2} \quad (4-20)$$

欲求得粒子大小的分布曲线，必须求得 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}a$，将 a 与 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}a$ 作图，就是粒子分布曲线。$\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}a$ 可由下式变换求得

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}a}=\frac{\dfrac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}t}}{\dfrac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t}} \tag{4-21}$$

由式(4－19)得

$$t=\frac{h}{v}=\frac{9\eta}{2a^2(\rho-\rho_0)}h$$

令 $9\eta h/2(\rho-\rho_0)=K$，K 是体系的常数，则

$$t=\frac{K}{a^2}$$

或

$$a^2=\frac{K}{t} \tag{4-22}$$

式(4－22)对 t 求微分得

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t}=-\frac{K}{2at^2}=-\frac{a}{2t}$$

将 $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t$ 和 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}t$ 代入式(4－21)得

$$\frac{\mathrm{d}m_1}{\mathrm{d}a}=\frac{2t^2}{a}\frac{\mathrm{d}^2m}{\mathrm{d}t^2} \tag{4-23}$$

这是粒子分布的基本方程式，如果在实验过程中，随时记录小盘内沉积物质量 m，将 m 和 t 作图，得图 4－9。若在 t' 的一点作一切线，与纵坐标相交的截矩 A，即等于 m_1，因为

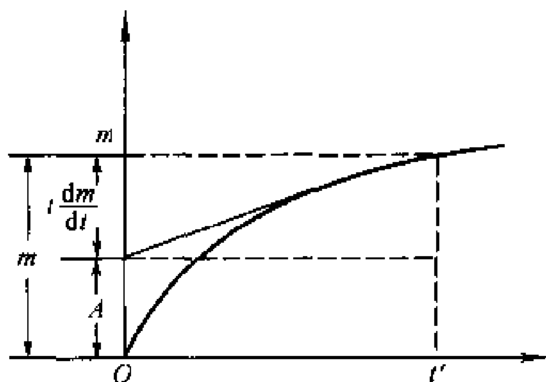


图 4－9　沉降曲线

$$m_1 = A = m - t\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} \tag{4-24}$$

因此，通过曲线上不同时间的各点，作出许多相应切线，就能得到各个时间的切线在纵坐标上的截矩 A，每个时间间隔 Δt，也就有相应的 ΔA，$(\Delta A/\Delta t)=(\mathrm{d}A/\mathrm{d}t)$，因为 $\mathrm{d}A/\mathrm{d}t$ 就等于 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}t$，将 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}t$ 代入式（4－20），即得 $\mathrm{d}^2m/\mathrm{d}t^2$，再将 $\mathrm{d}^2m/\mathrm{d}t^2$ 代入式（4－23）得 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}a$。同时以不同时间的 t 代入式（4－22），可以算出各时间相应的 a，于是以 $\mathrm{d}m_1/\mathrm{d}a$ 为纵坐标，以 a 为横坐标作图，得图 4－10 所表示的分布曲线。

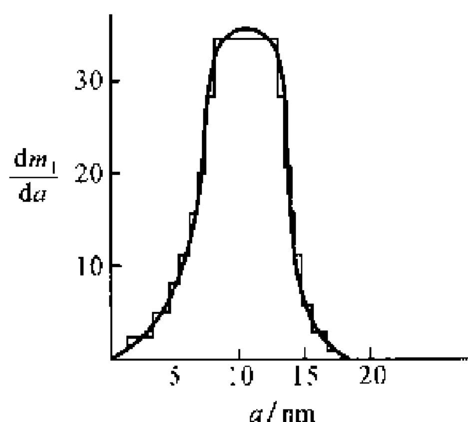


图 4－10　粒子大小分布曲线

全部实验过程要符合 Stokes 公式所提出的条件，应当保持恒温、防止对流，天平也可改为灵敏的石英弹簧、扭力天平等。全部实验最好在 2h 内完成。

4.6　超离心力场下的沉降[7]

以上讨论都是在重力场条件下测定的，这种方法仅限于粗分散体系，它能够测定粒子半径最小极限为 85 nm。正如表 4－2 所列举的，凡是小于 1 μm 的胶体分散体系的粒子沉降十分缓慢。0.1 μm 的金溶胶粒子下降 1 cm 需要 7h，而且在沉降过程中还要受到扩散、对流等的干扰。所以胶体粒于在重力场下基本上不能沉降。

自从超离心机问世以后，沉降分析的方法和原理才推广到胶体分散体系。当前，超离心机的主要用途是蛋白质等生物物质的研究，它不但能测准大分子的分子质量，还能分离和提纯生物物质。

1924 年，Svedberg 最初安装的离心机的转速为 10 000～15 000 r/min。现在已高达 100 000～160 000 r/min，离心力为重力场的 10^6 倍，在这样强的离心力场下，再小的蛋白质分子也能分离，用沉降平衡法甚至可求出蔗糖的相对分子质量（$M_r=341$）。

超离心机的装置如图 4-11,并附有光学测量装置。用照相的方法,可连续记录在不同时间内沉降界面的移动。样品盛于扇形容器中,放入离心机内,转子半径一般为 18 cm,在减压下通入氢气以保持恒温。最初,Svedberg 是用油涡轮机带动的,现在已改为气涡轮机,或电机带动。

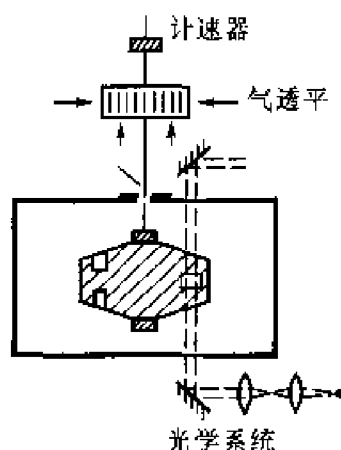


图 4-11　气动超离心机的主要部件

超离心力场与重力场相似,如果胶体粒子是均分散体系,在超离心力场作用下,沉降的过程中有明确的界面,由界面的移动速率,即可算出粒子大小,这种方法叫做沉降速率法。另一类胶体,它的粒子虽是均分散体系,但太小,在超离心力场作用下还不足以使粒子一沉到底,所以没有明确的界面,在超离心力场下,胶体形成大气式分布的沉降。通过沉降平衡状态的计算,也可得到胶体粒子的大小,这种方法叫做沉降平衡法。分别介绍如下。

1. 沉降速率法

在离心力场下,设一个粒子的质量为 m,体积为 V,离开转动中心的距离为 x,若转动角速度为 ω,则同时有三种力作用于粒子,即 ①离心力 $F_c = m\omega^2 x$;②浮力,等于粒子同体积被置换溶液的质量 m_0 的离心力,$F_b = -m_0\omega^2 x$;③粒子移动时所受摩擦力 $F_d = -fv$,v 为粒子运动速率,f 为摩擦阻力系数,如果粒子以匀速 v 下沉,则

$$F_c + F_b + F_d = 0$$

将各项代入后得

$$\omega^2 x(m - m_0) = fv$$

令 $\overline{V}$ 为胶体粒子的偏比容(partial specific volume),则 $m_0 = m\rho \cdot \overline{V}$,$\rho$ 为溶液密度,所以

$$\omega^2 xm(1 - \rho\overline{V}) = f\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{4-25}$$

令 S 为沉降系数比,则

$$S=\frac{\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}{\omega^2 x} \tag{4-26}$$

S 的物理意义是每单位离心力作用下的沉降速率，单位是秒，因为 $\mathrm{m \cdot s^{-1}/(cm \cdot s^{-2})}$。通常为 10^{-13}s，故 10^{-13}s 称为 1 svedberg 用符号 S 来表示。将 S 代入式(4-25)得

$$\frac{m(1-\rho\overline{V})}{f}=S$$

由式(4-7)得 $f=kT/D$，故上式可写成：

$$\frac{mD(1-\rho\overline{V})}{kT}=S$$

根据 S 的定义，积分式(4-26)，可得不同时间的分界面位置：

$$\omega^2 S\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t=\int_{x_1}^{x_2}\frac{\mathrm{d}x}{x}$$

在时间 t_1，界面与旋转中心距离为 x_1，时间 t_2 时为 x_2，积分结果为

$$S=\frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2(t_2-t_1)}$$

故式(4-25)又可写成：

$$m=\frac{kT\ln(x_2/x_1)}{D(1-\overline{V}\rho)(t_2-t_1)\omega^2} \tag{4-27}$$

根据不同时间界面移动位置的数据，代入上式，即可求得每个粒子质量，如要得粒子的摩尔质量，则式(4-27)又可写成：

$$M=\frac{RT\ln(x_2/x_1)}{D(1-\overline{V}\rho)(t_2-t_1)\omega^2} \tag{4-28}$$

式中，R 是摩尔气体常数。

沉降速率法必须要有清晰的界面移动，所以对于均分散体系比较合适。而多分散体系由于有一很宽的分界面，当胶体粒子相差较大时，在 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ 对 x 图上可以有几个高峰，经过处理还能得到粒子大小的分布曲线。这是本方法的一个最大优点。

2. 沉降平衡法[8]

在离心管内,假定横截面的面积为 A,胶体溶液盛于管内,在超离心力场的作用下,胶体粒子经过横截面的速度为 $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$,此处浓度是 c,用单位体积内的粒于数来表示,浓度梯度为 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$。由于离心力作用的沉降速率为$(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)=cA(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$。至于扩散作用,根据 Fick 第一定律,其速率为 $-DA(\mathrm{d}c/\mathrm{d}x)$。达到平衡时:

$$c\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

由式(4－7)及式(4－25)得

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{mD(1-\overline{V}\rho)\omega^2x}{kT}$$

积分后得

$$m=\frac{2kT\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(1-\overline{V}\rho)(x_2^2-x_1^2)} \tag{4-29}$$

式中,c_1 为距离轴心为 x_1 处的浓度,c_2 为距离轴心 x_2 处的浓度,ω 为离心机的角速度,若要求粒于的摩尔质量 M,则式(4－29)可写成:

$$M=\frac{2RT\ln(c_2/c_1)}{\omega^2(1-\overline{V}\rho)(x_2^2-x_1^2)} \tag{4-30}$$

c_1 和 c_2 都是经过相当长的一段时间达到平衡以后的浓度,也就是溶胶的扩散力和沉降力相等时的状态。沉降平衡法可以直接从不同轴心距 x,和它们相应的浓度,即可求得粒于质量 m。它不需要另测扩散系数,所以与粒于形状和溶剂化无关,要比沉降速率法方便得多,而且也无需求出浓度的绝对值,只要相对值就可以,如光密度、折光率等。沉降平衡法的另一优点,就是可以求得很微小粒子质量,或较小化合物的分子质量,甚至如蔗糖一类的分于质量,也可用沉降平衡法求出。但是,沉降平衡法也存在一些缺点,例如要使溶胶达到平衡,需要离心几天,并保持离心机速度不变,这不仅操作手续十分麻烦,面且要在那么长的时间内,要绝对避免环境对它的干扰,也是很困难的。

在沉降平衡的操作过程中,应当避免粒于之间的聚集或絮凝,因此,有时应当适量地加入一些分散剂。

以上讨论的沉降平衡和沉降速率,仅适用于不带电的粒子,实际上,各种溶胶的粒子都带有电荷,在离心力场下,粒子的移动并不带动外层相反电荷的离子氛。粒子的移动使相反电荷的离子留在运动粒子的后面,造成一个静电引力场的电势梯度,引力场的作用与离心力场相反,使胶体粒子的移动速率减慢,所以电荷的影响延缓了粒子的沉降速率。

粒子外层电荷的影响是能够克服的,只要消除外层的电解质离子即可,通常的方法是加入较多的电解质,来消除形成的扩散双电层,但是要保证溶胶粒子的稳定和不变。

(二)光学性质

4.7 Tyndall 效应

在暗室里将一束强光射过胶体溶液,在光的垂直方向上观察,可以清楚地看到明显的光径。光线愈强,则光的路程也就愈清楚。这种现象称为 Tyndall 效应。

最初 Tyndall 效应作为胶体溶液的主要特征,因为真溶液或纯液体用肉眼是观察不到上述现象的。Tyndall 效应的另一特点就是带色。如氯化银、溴化银等溶胶,在光透射方向上观察,呈浅红色,在垂直方向看到的却是蓝色,这个蓝色称为 Tyndall 蓝。

当一束光线射向一溶胶时,只有一部分光线能通过,其余部分则被吸收、散射或反射。光的吸收情况主要决定于体系的化学组成,而光的反射和散射的强弱与分散体系的分散度有关。粒子直径大于入射光的波长时,粒子能起反射作用。粒子直径小于光的波长时,就发生散射。可见光的波长大约在 400~700 nm 之间,而溶胶粒子大小在 1~100 nm,比可见光的波长小,因此溶胶的 Tyndall 效应的光是散射光,不是反射光。在粗分散体系中的粒子直径,可高达 1 000~5 000 nm,比可见光的波长大得多,因此在光的照射下发生反射光。对粗分散体系,例如乳状液,看到的是呈混浊状的乳光。溶胶有较强的光散射,是它的主要特征。

许多溶胶是无色的,因为它对可见光的各波段的光吸收均很弱,并且吸收大致相同。如果溶胶对可见光中的某一波长有较强的选择性吸收,则透射光中该波长部分将变弱,这时透射光将呈该波长光的补色光。例

如,红色金溶胶是对 500～600 nm 波长的绿色光有较强的吸收,而透过金溶胶后,光的颜色为其补色,所以呈红色。这种对光的某种波长有较强的选择性吸收,主要取决于体系的化学结构。然而溶胶中粒子大小不同也能引起颜色变化。例如:金溶胶粒子大小不同呈现各种颜色,在分散度很高粒子很微小时,金溶胶呈红色,吸收峰约为 500～550 nm,这是由于散射很弱的缘故。当胶体粒子增大后,散射就增强,随着粒子的逐渐增大,体系的最大吸收峰波长也逐渐向长波方向移动,溶胶的颜色也将由红色逐渐变成蓝色。这种颜色的变迁是由于溶胶中粒子大小迭变所引起的,是体系散射的结果,不是体系真正的光的吸收。

Ostwald 曾对银溶胶老化进行观察,溶胶的老化过程是溶胶粒子变大过程,因此外观颜色也将随粒子的增大而变化,其变化情况如下[9]:

粒子直径/nm	10～20	25～35	35～45	50～60	70～80	120～130
银溶胶颜色	黄	红	紫红	蓝紫	蓝	绿

各种溶胶分散度的降低过程,颜色一般也是从黄红色变成蓝绿色。不过影响溶胶对光吸收的因素十分复杂,除了体系化学结构外,粒子本身的结构,以及界面结构性质都能影响溶胶的颜色,目前还没有规律可循。

4.8 超显微镜的原理和应用

人们用肉眼所能辨别的物体,最小极限为 0.2 mm。有了显微镜以后,所能辨别的极限可以小到 200 nm,视野扩大了一千倍。物体再小,显微镜也看不到了,这是光的干涉和衍射的关系。要观察溶胶粒子就需要用超显微镜。

超显微镜的原理是:在暗室内,将一束强光侧向射入观察体系内,在入射光的垂直方向上用普通显微镜观察,这样就避免了光直接照射物镜,也消除了光的干涉。但是看到的是粒子散射光点,不是粒子的像。因此在超显微镜下看整个体系,是以黑暗为背景,闪烁出一个个亮点,犹如在黑夜太空中的星光。换言之,超显微镜是用显微镜观察胶体中的 Tyndall 现象。

超显微镜的结构很简单,装置如图 4－12,光源必须较强,一般用弧

光灯，然后经透镜聚光于盛溶胶的器皿中，在入射光的垂直方向用显微镜观察。由于光没有入射物镜，只有溶胶粒子的散射。散射光的强弱决定于分散的质点与分散介质间的折射率差别，憎液溶胶的差别较大，所以散射光点较强，即使粒子小到 5 nm，都能看到以黑暗为背景的闪烁亮点。如果胶体表面上水化作用较强，观察就不那么清晰了。

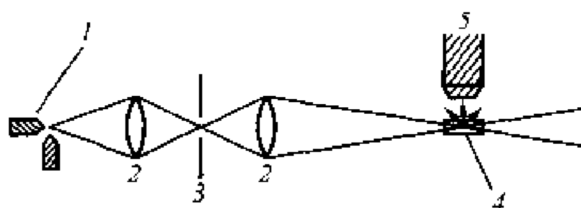


图 4－12　超显微镜示意图

1—电弧光源　2—聚光透镜　3—光栏　4—溶胶　5—显微镜

在超显微镜下，看不到胶体粒子的真实面貌，既看不到它的大小，也看不到它的形状。但是超显微镜在研究胶体分散体系上却是十分有用的工具，它的一般应用有：

(1) 测定溶胶粒子大小　用光栏狭缝的宽度，严格调节光束的厚度，并在显微镜的物镜内装好方格的标尺。如果入射光的厚度是严格准确的，那么在显微镜下所观察溶胶的体积 v 就可以确定。若分散物质的密度为 ρ，浓度是 c，测得在 v 体积内的粒子数为 n，则单位体积内的粒子数 ν 为

$$\nu = \frac{n}{v}$$

由 ν 和 c 之比即可求得胶体单个粒子质量 m 为

$$m = \frac{c}{\nu}$$

因为粒子的密度是已知的，那么粒子体积为 m/ρ。这里求得的体积是平均值，是数均体积。

(2) 布朗运动和涨落现象的观察　在一定的小体积范围内，观察溶胶粒子出现的次数，一般取能够出现 10 个左右粒子的小体积为宜，观察 100～200 次，取其平均值。

(3) 确定胶体粒子形状　在一定的分散度内，胶体粒子的散射光强

度与粒子向光面大小有关，向光面愈大，则光点愈强。假定粒子有大小不同的几个面，在布朗运动过程中，时而大的面向光，时而小的面向光。在超显微镜下可以看到时而变亮、时而变弱的闪光现象。胶体粒子的形状一般有三种情况：第一类：如球形、正四面体、正八面体等。它们三个轴长相等，所以在超显微镜下看到的是不闪光的闪点。第二类：是一长轴两短轴的棒形结构，静止时看到有闪光现象，但在流动时闪光现象消失。第三类：是两长轴一短轴的片形结构，不论是静止或流动都有闪光现象发生。因此借助于超显微镜的观察可以区别出胶体粒子的上述形状。

(4) 胶体溶液分散度的估计　由于向光面大小可以决定光点的强弱，因此对某种溶胶，根据光点的强弱，就可以确定溶胶粒子的分散性。如光点都一样亮，那么是均分散体系。如光点亮度差别很大，表明粒子的大小相差也很大。

(5) 研究聚沉动力学过程　用连续摄影的方法，记录溶胶聚沉过程。

(6) 沉降平衡的研究　用超显微镜测定在一定高度下，单位体积内的胶体粒子数，然后进行沉降平衡的研究。

(7) 配合电泳仪，测定胶体粒子的电泳速率，可得出胶粒带电性质。

超显微镜虽然只能看到溶胶粒子的光点，但是设备简单，方法简便，在普通实验室内都能进行。如要观察溶胶粒子的全貌，则应借助于电子显微镜，手续和设备就复杂多了。

4.9　Rayleigh 散射

当一束光通过介质时，在入射光以外的其他方向上，也能观察到光的现象，叫光的散射。产生散射的因素很多，这里只讨论 Rayleigh 散射。

1. 光散射基本原理[10]

光波是电磁波，当光照射在某一粒子上时，若粒子的直径小于光的波长，则光波激发粒子振动。光波中的电矢量 $\boldsymbol{E}$，使粒子中的分子的外层电子，相对于其平衡位置作强迫振动。于是在粒子上就产生了按入射光的频率作振动的偶极子，偶极子强度以 $\boldsymbol{\mu}$ 表示，其方向是电子指向其平衡位置。偶极子强度与光的电矢量成正比，即

$$\boldsymbol{\mu} = \varepsilon_0 \alpha \boldsymbol{E}$$

式中，α 为介质的极化率，ε_0 为真空介电常数，若入射光是沿 y 方向传播，如图 4－13，电矢量 $\boldsymbol{E}$ 是 z 方向的偏振光。这里取偶极子为坐标原点，光的频率为 ω，则

$$\mu_z = \varepsilon_0 \alpha \boldsymbol{E}_z = \varepsilon_0 \alpha \boldsymbol{E}_{0z} \cos\omega t \tag{4-31}$$

式中，t 是时间，可见偶极子是以入射光的频率作简谐运动的。

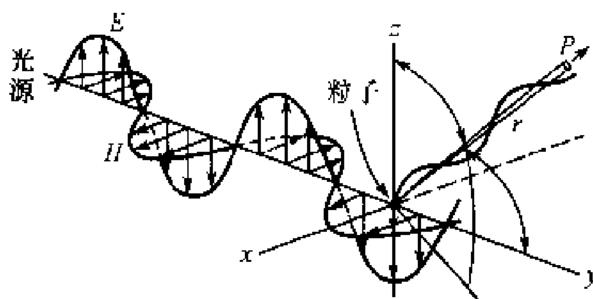


图 4－13　由一个粒子所引起的散射

振动的偶极子相当于次级光源向空间发射的电磁波，这就是散射光源。若介质是光学均匀的，无其他粒子存在，则散射光波因相互干涉而抵消，除在入射光方向观察到入射光外，其他方向是看不到散射光的。若介质中有胶体粒子，或因介质分子的热运动而引起的局部密度涨落等原因，介质的极化率和折射率发生了局部变化，破坏了介质的光学均匀性，散射光波没有因相互干涉而抵消，于是就产生了光散射现象，这种散射称为 Rayleigh 散射。

若振动偶极子在坐标的原点上，并在 z 轴方向上振动。在离原点距离为 r 处有一点 P，与 x、y、z 三个轴的夹角分别为 ϕ、θ、ψ。振动偶极子所发射的电磁波的电矢量为 $\boldsymbol{E}'$，磁矢量为 $\boldsymbol{H}'$。如图 4－14 所

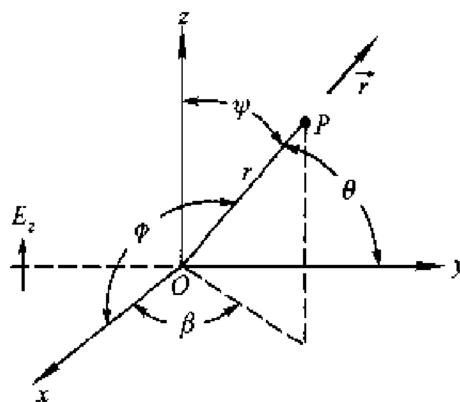


图 4－14　在原点上振动偶极子所产生的散射图

示，r 为光传播方向，E' 和偶极子有以下关系[1]：

$$E' = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 rc^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{\mu}_z}{\partial t^2}\sin\psi \tag{4-32}$$

式中，ψ 为 r 与 z 轴夹角，c 为光速。E' 是对 z 轴对称的，将式(4－31)微分后代入式(4－32)得

$$|E'| = \frac{\varepsilon_0 \alpha\omega^2}{4\pi\varepsilon_0 c^2 r}E_{0z}\sin\psi\cos\omega t \tag{4-32a}$$

故散射光的振幅为

$$E_0' = \frac{\alpha\omega^2}{4\pi c^2 r}E_{0z}\sin\psi \tag{4-32b}$$

已知光强与电矢量的振幅平方成正比，故在 r 方向光散射强度为

$$i = (E_0')^2 = \frac{\alpha^2\omega^4 E_{0z}^2}{16\pi^2 c^4 r^2}\sin^2\psi$$

因为圆频率为 $\omega = 2\pi\nu$，已知波长 $\lambda = c/\nu$，故

$$i = \frac{\alpha^2\pi^2 E_{0z}^2}{\lambda^4 r^2}\sin^2\psi \tag{4-33}$$

散射光强度 i 与波长 λ 的四次方成反比，散射光的强度在 yz 面上的分布如图 4－15。当 $\psi = 0$ 时，即偶极子振动方向，没有散射光。当 $\psi = 90°$ 处，即在 xy 平面内，散射光最强。

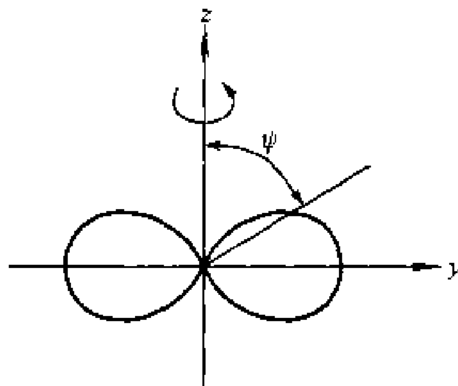


图 4－15　散射光强示意图

若沿着 y 轴传播的入射光为自然光，在 xz 平面上应有各种方向的自然光的振动光，用矢量分析比较复杂，但是可以将自然光的电矢量分解为互相垂直的两个振动的平均光强之和来表示。设自然光的电矢量为 E_0，它在 xz 平面内对于 x 轴的投影夹角为 γ，见图 4－16，则

[1] 此式来源可查阅一般电动力学书籍。

$$I_x = E_x^2 = E_0^2\cos^2\gamma$$
$$I_z = E_z^2 = E_0^2\sin^2\gamma$$

I_x 的平均值为

$$\overline{I}_x = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} E_x^2 \mathrm{d}\gamma = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} E_0^2\cos^2\gamma \mathrm{d}\gamma$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} E_0^2\frac{(1+\cos 2\gamma)}{2}\mathrm{d}\gamma = \frac{E_0^2}{2}$$

同理，I_z 的平均值为

$$\overline{I}_z = \frac{E_0^2}{2}$$

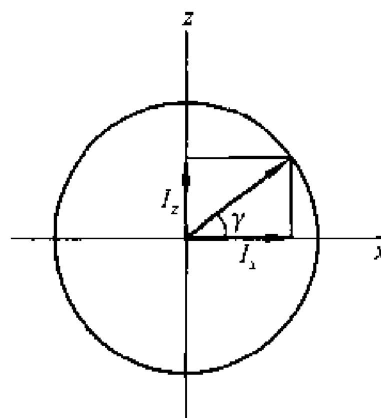


图 4-16　自然光电矢量的解析分析

因此在 z 方向上的电矢分量使偶极子在 z 方向上振动，对于 P 点上的散射光强，从式(4-33)得

$$i_z = \frac{\alpha^2\pi^2}{\lambda^4 r^2}\cdot\frac{E_0^2}{2}\sin^2\psi$$

在 x 方向上的电矢分量使偶极子在 x 方向上振动，同样在 P 点上的散射光强度为

$$i_x = \frac{\alpha^2\pi^2}{\lambda^4 r^2}\cdot\frac{E_0^2}{2}\sin^2\phi$$

式中，ϕ 为 $\boldsymbol{r}$ 与 x 轴的夹角，故总的光强 i 为

$$i = i_x + i_z = \frac{\alpha^2\pi^2}{2\lambda^4 r^2}\cdot E_0^2(\sin^2\phi + \sin^2\psi)$$

令 θ 为 $\boldsymbol{r}$ 与入射方向(即 y 轴)的夹角，从图 4-14 坐标得

$$\cos^2\theta + \cos^2\psi + \cos^2\phi = 1$$

故

$$i = \frac{\alpha^2\pi^2 E_0^2}{2\lambda^4 r^2}(1+\cos^2\theta)$$

或

$$i = \frac{\alpha^2\pi^2 I_0}{2\lambda^4 r^2}(1+\cos^2\theta) \tag{4-34}$$

此式就是自然光的散射公式，I_0 为入射光的光强，在 yz 平面内其散射光

强度的角度分布，如图 4-17 所示，因为式(4-34)内无其他角度影响，散射光强只和 θ 角有关，所以光散射面是以 y 轴为中心旋转的哑铃曲面。光散射对 z 轴是对称的，若在 $\theta=90°$ 的平面内，因 $i_z=0$，所以在 xz 平面内的散射光只有 i_x 的散射光，是在 x 方向振动的全偏振光。在 $\theta=0$ 的方向上，i_x 和 i_z 均不为零，所以包括一切方向振动的电矢量，故仍为自然光，在其他方向观察到的则为部分偏振光。

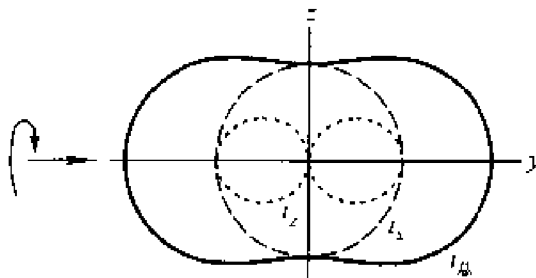


图 4-17　自然光的全散射

2．溶胶的散射现象[10]

以上讨论的是单位体积内只有一个散射中心，所以散射光强度是由一个微粒提供的。若所讨论的是稀溶胶，粒子的间距很大，所以散射光互不干涉，因此单位体积内散射光强度应当是该体积内各散射质点的散射光之和，于是得

$$i(r,\theta)=\left[\frac{\pi^2\alpha^2}{2\lambda^4 r^2}\right]I_0 N(1+\cos^2\theta) \tag{4-35}$$

式中，N 代表单位体积内的粒子数目，这就是 Rayleigh 散射公式，只有当粒子远小于人射光的波长时，此式才能成立，一般大约为波长的 $\lambda/20$。

如果胶体粒子在体系内排列十分整齐，如晶格那样，则每个粒于所产生的散射光会相互干涉，使散射光消失，强度为零。但是由于布朗运动的关系，溶胶粒子排列完全是无序的，使得散射光的相互干涉接近于零，散射现象比较明显。

在 Rayleigh 公式中，已知极化率 α 和介电常数 ε 有以下关系：

$$\alpha=3v\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_2+2\varepsilon_1} \tag{4-36}$$

式中，v 为每个粒于的体积，ε_2 和 ε_1 分别为分散体和分散介质的介电常数，此式称为 Clausius-Mosotti 公式。由电磁理论知 $\varepsilon_r=\tilde{n}^2$，$\varepsilon_r$ 是相对介电常数，它的定义为 $\varepsilon_r=\varepsilon/\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$ 是真空的介电常数，$\tilde{n}$ 为该物质的折

射率,于是代入式(4－36)得

$$\alpha = 3v\frac{\widetilde{n}_2^2-\widetilde{n}_1^2}{\widetilde{n}_2^2+2\widetilde{n}_1^2} \tag{4-37}$$

$\widetilde{n}_2$ 和 $\widetilde{n}_1$ 分别为分散相和分散介质的折射率,将 α 代入式(4－35)得

$$i(r,\theta)=\frac{9\pi^2}{\lambda^4 r^2}\left(\frac{\widetilde{n}_2^2-\widetilde{n}_1^2}{\widetilde{n}_2^2+2\widetilde{n}_1^2}\right)^2 v^2 N I_0\left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right) \tag{4-38}$$

这是溶胶的 Rayleigh 散射公式,此关系式告诉我们以下几条规律。

(1) 从公式(4－38)可以知道,散射光强与入射光的波长四次方成反比,因此入射光的波长愈短,引起的散射光强度愈强。如果入射光是白光,那么散射光中主要是蓝色、紫色,则透射光中就出现红色或橙色光,散射光的颜色与透视光的颜色正好互为补色。这是天空呈蔚蓝色的原因。

(2) 散射光强度与粒子体积的二次方成正比,实验证明,这只适用于粒子直径在 5～100 nm 的范围之内。粒子大于 100 nm 时,散射光很弱,这主要是反射、折射等现象。散射光的下限并不严格,凡是粒子小于波长的高分散体系,都有光散射现象,所以散射并不是胶体分散体系的特有性质,只是在胶体范围内散射光强度最强。

(3) 散射光与体系的折射率有关。分散相与分散介质的折射率相差愈大,散射光就愈强。因此分散相与分散介质之间有明显的界面,则散射光很强。反之,如果界面比较模糊,固体表面上亲液性较强,那么散射光就比较弱,不能显示出 Tyndall 效应。

(4) 散射光强度与单位体积内的粒子数目成正比。

(5) 散射光强度与入射光强度成正比,因此入射光必须聚敛,这样才能在超显微镜下观察到粒子的光点。

散射光的强弱还取决于测定方法及仪器构造,即 i 与 r 及 θ 有关。为了消除这两个参数的影响,采用一个叫 Rayleigh 比 R_θ,其定义为

$$R_\theta=\left(\frac{ir^2}{I_0}\right)_\theta\left(\frac{1}{1+\cos^2\theta}\right) \tag{4-39}$$

因此

$$R_\theta=\frac{\pi^2}{2\lambda^4}\alpha^2 N \tag{4-40}$$

若将 N 改为质量浓度，用 $c(\mathrm{g \cdot mL^{-1}})$ 来表示，若每个粒子的体积为 v，ρ 为其密度，则 $Nv\rho = c$，从式(4－39)及式(4－40)，将式(4－38)改写为

$$R_\theta = \frac{9\pi^2}{2\lambda^4}\left(\frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_1^2}\right)^2 \frac{c}{\rho} \cdot v \tag{4-41}$$

若已知质量浓度为 c，从测得散射光的强度，利用式(4－41)可计算出粒子体积 v，因此用光散射法，可求得粒子大小。

如果粒子是个大分子，又是一个球形体，那么它的分子质量为 $M = cN_A/N$。故上式又可表示为

$$R_\theta = \frac{9\pi^2}{2N_A\lambda^4\rho^2}\left(\frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_1^2}\right)^2 cM \tag{4-42}$$

Debye 曾首次利用光散射法测定蛋白质的分子质量，获得较好效果。有关光散射法测定高分子相对分子质量将在第八章详细讨论。

综上所述，对于粒子半径小于 $\lambda/20$ 的各向同性的小粒子，浓度很稀，并且粒子是不导电的，那么 Rayleigh 散射公式能很好地代表实验结果，否则情况就变得复杂。能满足这些条件的体系，称为 Rayleigh 体系。

4.10　球形大粒子的散射和吸收——Mie 散射[11]

上面讨论的光散射，只限于粒子半径小于波长，而且每个粒子作为一个散射点源，只有诱导电场偶极矩的振动才能产生的散射现象。如果一个粒子上几个部分均能产生诱导偶极矩，那么发射的散射光波会彼此产生干涉作用，另外在粒子中还能产生多极电矩和多极磁矩。质点愈大这种电矩也愈复杂，因此大于波长的粒子就不再遵守 Rayleigh 散射规律。

Mie 从理论上解决了球形粒子的散射，由于推导过于复杂，这里仅简单地介绍 Mie 散射内容。他认为球形粒子只有多极电矩和多极磁矩的辐射，可用级数展开式来表示，级数中各项代表各级分波的贡献，各项级数前的系数是 m 和 q 的函数。m 为相对复折射系数，即粒子和介质的折光系数之比 $m = n/n_0$。令 $q = 2\pi a/\lambda$，a 为球状粒子的半径，λ 是入射光在介质中的波长。

若散射只限于诱导偶极子、电矩和磁矩的贡献，那么在垂直于和平行于观察平面的散射光强度方程式为

$$\begin{cases} i_1 = \dfrac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2}\left[\dfrac{a_1}{2} + \dfrac{1}{2}(a_1 + P_1)\cos\theta\right]^2 I_0 \\ i_2 = \dfrac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2}\left[\dfrac{a_1}{2}\cos\theta + a_2\cos^2\theta - \dfrac{a_2}{2} + \dfrac{P_1}{2}\right]^2 I_0 \end{cases} \tag{4-43}$$

在入射的非偏振光的强度为 I_0 的作用下，垂直于平面的散射光强度为 i_1，平行于平面的光强为 i_2。a_1、a_2 及 P_1 皆为 m 和 q 的函数。从式(4－43)表示的散射光强已不再是与 $1/\lambda^4$ 和粒子大小成正比，散射光的对称性也消失了，而且前向散射大于后向散射。虽然散射粒子仍是各向同性，但是在 90°处的散射光也不完全是平面偏振。

当 $m \leqslant 1.33$，$q \leqslant 1$ 时，式(4－43)中的 a_1 和 a_2 分别代表电偶极子和电四偶极子的贡献，而 P_1 是磁极子的贡献。它们与 q、m 之间的关系是

$$a_1 = 2q^3\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)$$

$$a_2 = -\frac{q^5}{6}\left(\frac{m^2-1}{m^2+\frac{3}{2}}\right)$$

$$P_1 \approx -\frac{q^5}{15}(m^2-1)$$

如果粒子很小，则只有 a_1 项起作用，而 a_2 和 P_1 均可略去。因此在式(4－43)内，将 $i_1 + i_2$ 合并，即为散射光的总强，就可以得到 Rayleigh 散射公式。

Blumer 对较大粒子的 Mie 散射级数求解，其计算结果见图 4－18。这里 $m = 1.25$，表示散射光只随着粒子大小(即 q 值)而变，但是在不同角度上将有不同的光强。如果 $q = 4$ 或 8，那么在光的强度分布上将出现极大和极小。如果入射光是白色的自然光，被照射体系是均分散体系，那么 q 值较高，各个波段颜色成分都有自己的复杂散射图。因此在不同角度观察，体系呈现不同颜色。[12]

La Mer 和 Barnes 曾经用白光照射均分散的硫溶胶，发现从不同角度可以看到不同的颜色，这种颜色的排列，称为高级[13]Tyndall 效应，通常用“HOTS”表示。在硫溶胶内，红色和绿色光带最明显，随散射角的不同

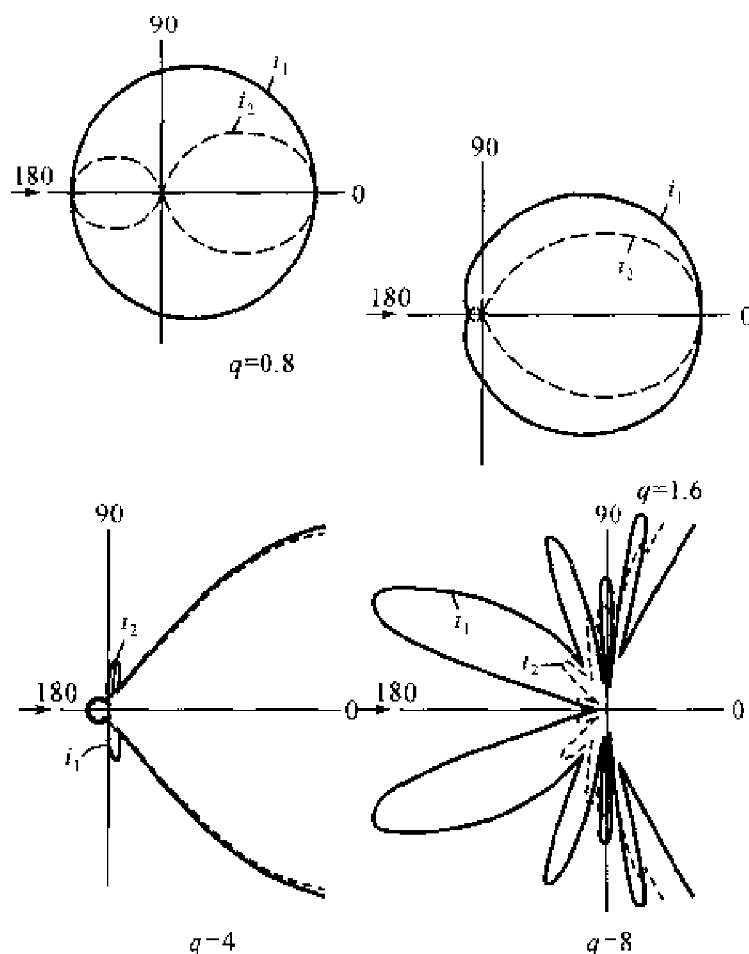


图 4-18　非导体球形质点的线性偏振光的散射极坐标

位置成比例出现。例如，对粒子半径为 0.3 μm 的均分散硫溶胶，出现红色光带的位置是 60°、100°和 140°。如果半径是 0.4 μm 时，则红色光带的位置是 42°、66°、105°、132°和 160°。

HOTS 现象必须在均分散体系中才能观察到，因为多分散体系的溶胶，各种大小粒子都有自己的散射分布图，在各个角度上散射光必然会相互干涉，因此不会呈现 HOTS 现象。为了证明必需是严格的均分散溶胶才有 HOTS 现象，可以将两种粒子大小不同的溶胶，逐步相互混合，并随时观察 Tyndall 现象。实验证明，只要大约有 2% 不同大小的粒子，溶胶的 HOTS 现象将立即消失。

如果溶胶粒子属于导电的金属，例如典型的金溶胶，由于它对光有选择性吸收，所以有鲜艳的颜色。这种一般包含有两部分吸收。

(1) 真正的选择性吸收，也称为消耗性吸收，这部分光将作为热而消失。

(2) 保存性吸收,这部分光以散射形式消失。

显然粒子很细的金溶胶的消光作用是属于第一类,它是对光的选择性吸收,甚至没有散射现象。第二类的散射光强度将随粒子增大而增强。所以红色的金溶胶是真正的吸收结果,蓝红色的金溶胶会有很强的 Tyndall 效应。

Mie 曾计算了金溶胶的吸收系数和散射系数,两者之和就是 Beer 定律中的消光系数。而且这两个系数均为 q 的函数,Mie 用级数形式来表示。Mie 公式告诉我们,光的吸收曲线的最大吸收峰与粒子大小关系很小。但是对散射光而言,粒子大小与最大吸收峰的波长位置有关。粒子很小时散射现象可以忽略,而较大粒子的散射光强度,大约比吸收光强度大 50%~100%,同时散射光的吸收波长最高峰随粒子的增大,向长波方向移动。这些与实际观察到的现象是一致的,因为金溶胶的吸收光谱的最高波峰的波长,随粒子增大,从绿经黄到红,所以其补色将相应地从红经紫而变到蓝。

(三) 电 学 性 质

4.11 溶胶粒子表面上电荷的来源

在液-固界面处,固体表面上与其附近的液体内通常会分别带有电性相反、电量相同的两层离子,形成双电层。在固体表面上的带电离子称为决定电位离子,简称定位离子;在固体表面附近液体中的、与定位离子电性相反的离子称为反离子。由定位离子与反离子而产生的界面处的电位差称为双电层电位或界面电位,以 ψ 表示。

固体表面上产生定位离子的原因可归结为以下几个方面。

(1) 电离 如果固体表面是高分子电解质,例如蛋白质的羧基或胺基在水中解离成—COO^- 或 NH_4^+,从而使蛋白质分子的剩余部分成为带电的离子。如果固体表面是硅酸盐类的无机物在水中电离 H^+ 后,则生成 SiO_3^{2-}。

(2) 吸附 固体表面对液相中电解质正、负离子的不等量吸附而获得电荷。例如,石墨和纤维等可从水中吸附 H^+、OH^- 或其他离子,从而带电。溶胶颗粒的带电也多属这种类型。

影响对电解质正、负离子不等量吸附的因素主要有两个。因为阳离子的水化能力一般比阴离子强，而水化能力强的离子往往留在溶液中，水化能力弱的离子则容易被吸附于固体表面，所以固体表面带负电荷的可能性比带正电荷的可能性大。其次，实验证明，凡是与固体表面上物质具有相同元素的离子优先被吸附。例如用 $AgNO_3$ 和 KBr 制备 AgBr 溶胶时，AgBr 颗粒表面容易吸附 Ag^+ 或 Br^- 离子，而对 K^+ 和 NO_3^- 离子的吸附就很弱。这是因为 AgBr 晶粒表面上容易吸附能继续形成结晶格子的离子。至于 AgBr 颗粒究竟吸附 Ag^+ 离子还是 Br^- 离子，取决于溶液中 Ag^+ 或 Br^- 离子的过量情况。这种规律称为 Fajans 规则。

(3) 离子的不等量溶解　对离子型的固体物质有两种电荷相反的离子，如果这两种离子的溶解是不等量的，那么固体表面上也可以获得电荷。例如，在碘化银的晶格中，银离子的活动能力较强，结合力小于碘离子，所以 Ag^+ 比 I^- 更容易"溶解"。如果溶液中 Ag^+ 的浓度大于 $10^{-5.5}$ $mol·dm^{-3}$，过量的 Ag^+ 就使胶粒表面带正电荷，而只要 I^- 的浓度超过 $10^{-10.5}mol·dm^{-3}$，过量的 I^- 浓度就会使胶粒表面带负电荷。对于金属氧化物和氢氧化物的溶胶，决定胶粒电性的主要离子是 H^+ 和 OH^- 的浓度。

(4) 晶格取代　粘土由铝氧八面体和硅氧四面体的晶格组成。天然粘土中 Al^{3+}（或 Si^{4+}）的晶格点往往被一部分低价的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 所取代，结果使粘土晶格带负电。为维持电中性，粘土表面就吸附了一些正离子，而这些正离子在水中因水化面离开表面，于是粘土颗粒带负电。由山东大学研制并已工业化了的正电荷溶胶，也就是用高价阳离子取代低价阳离子得到的[14]，已广泛应用于油田。

(5) 摩擦带电　在非水介质中，固体表面的电荷来源于固体与液体介质间的摩擦，就像玻璃棒与毛皮摩擦可以带电一样。两相在接触时对电子有不同的亲和力，这就使电子由一相流入另一相。一般说来，由两个非导体构成的分散体系中，介电常数较大的一相将带正电，另一相则带负电。例如：玻璃小球（$\varepsilon=5\sim6$）在水（$\varepsilon=81$）中带负电，在苯（$\varepsilon=2$）中带正电。摩擦带电说法目前还没有直接的实验证据，所以也有人认为在非极性介质中也免不了有微量的离子存在，固体表面对这些离子的吸附使表面上带有电荷。

4.12　扩散双电层理论——Gouy 和 Chapman 模型

液－固界面处的双电层中，正、负离子是如何分布的？这是一个重要问题，因为液－固界面的电性质与双电层中离子的分布模式有关，胶体的电性质也与此有关。

最初 Helmholtz 提出双电层的平行板电容模型，认为在固体与溶液接触的界面上形成双电层，固体表面是一个电层，离开固体表面一定距离的溶液内是另一个电层，这两个电层是由相互平行且整齐排列的离子构成，好像一个平行板的电容器，如图 6－19。固体表面电荷的来源是由于优先吸附了正离子，也可能本身电离而带正电荷。由于静电引力，在液相内负离子分布成一平面，两平面相距为 δ，大约为水化负离子半径的大小，所以数量级约为 10^{-10}m，两平面间的总电位差为 ψ_0。因为假定是一平行板电容器，所以表面电荷密度 σ 为

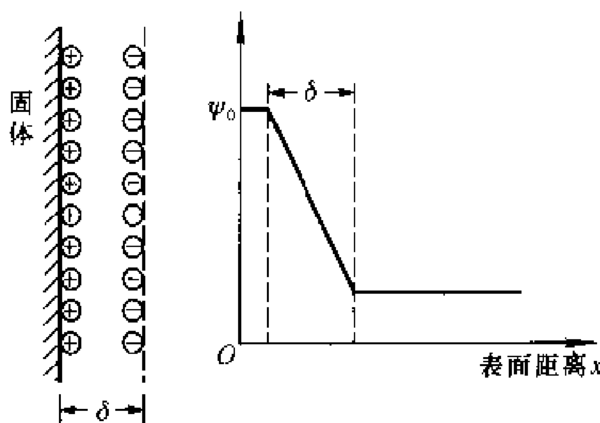


图 4－19　Helmholtz 双电层模型

$$\sigma = \varepsilon\psi_0/\delta \tag{4-44a}$$

式中，ϵ 是介质的介电常数。若在面积为 A 的表面上有电荷 q，则 $\sigma = q/A$，如令在 Δx 距离内电位差为 $\Delta\psi$，由于 δ 很小，故

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\psi_0}{\delta} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{4-44b}$$

Helmholtz 模型与液－固界面的实际性质是矛盾的，因为 Helmholtz 忽略了离子在溶液中的热运动。实际上，离子在溶液中的分布不仅决定于固体表面上定位离子的静电吸引，同时也决定于力图使离子均匀分布在整个溶液中的热运动。由于这两种相反的作用力，使离子在固－液界面附近建立起一定的分布平衡。与地面上空气分子密度分布不均匀一样（分子密度随着高度的增加而减少），在固体表面附近与定位离子电性相反离子的数目多，随着离开固体表面距离的增加，这种离子减少；具有相同电性的离子的分布正好相反，见图 4－20(a)。若电荷分布是连续的，将每个离子看作是一个电荷质点，那么电荷分布可用 Poisson 方程来描述：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=-\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-45}$$

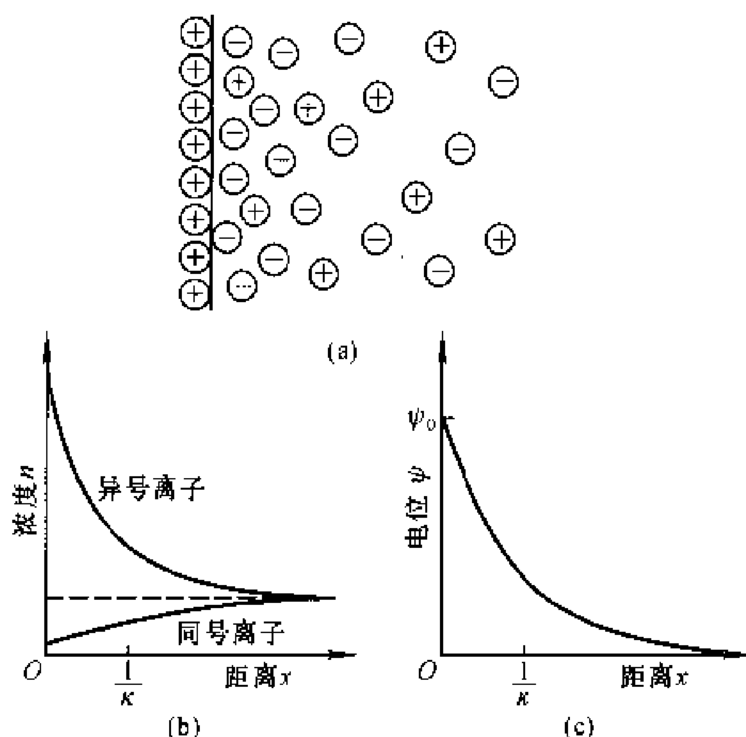


图 4－20　扩散双电层示意图

式中，ρ 是单位体积内的电荷密度，ε 为介电常数 $\varepsilon=\varepsilon_r\varepsilon_0$，$\varepsilon_0$ 为真空的绝对介电常数，ε_r 为相对介电常数，$\varepsilon_0=8.854\times10^{-12}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}}$，$\psi$ 为某一点的电位。如用 Laplace 算子表示，则

$$\nabla^2\psi = -\rho/\varepsilon \tag{4-45a}$$

在固体表面上的电位为 ψ_0，离开固体表面距离足够远处（溶液本体），ψ 接近于零。求解 Poisson 方程式时要确定边界条件，解的方法比较复杂。在解释胶粒表面的双电层时，由于胶粒远较离子大，Gouy 和 Chapman 作了如下假设：

(1) 固体表面看作平面，y 和 z 方向无限大，而且表面上的电荷分布是均匀的。

(2) 离子扩散只存在于 x 方向，而且把离子作为一个电荷质点来考虑，它们在双电层中的扩散规律服从 Boltzmann 分布。

(3) 正、负离子的电荷数目相等，整个体系为中性。

(4) 溶剂的介电常数 ε 在整个扩散层内都是一样的。

若固体表面带正电荷，电位为 ψ_0，同号离子与异号离子的分布如图 4－20(a)。这两种离子的浓度变化情况见图 4－20(b)。在距离固体表面一定距离的范围内，因为同号离子与异号离子的含量不同，所得到的净电位见图 4－20(c)，这个电位用 ψ 表示。

因为只考虑一个方向，而固体表面又是无限的，所以 Poisson 公式可写成：

$$\mathrm{d}^2\psi/\mathrm{d}x^2 = -\rho/\varepsilon \tag{4-46}$$

设与固体表面相距 x 处的电位为 ψ，该处每单位体积内正、负离子数分别为 n_+ 和 n_-，n_0 表示在溶液中单位体积内正、负离子的总数。假设正、负离子的价数相同，绝对值都等于 z，那么正、负离子在固体表面附近的分布可表示如下：

$$n_- = n_0\exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{4-47}$$

$$n_+ = n_0\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right)$$

式中，e 是单位电荷，那么在 x 处的单位体积内电荷密度 ρ 为

$$\rho = \sum_i z_i n_i e \tag{4-48}$$

如果只有正、负离子，则

$$\rho = ze(n_+ - n_-) \tag{4-49}$$

将式(4－47)代入式(4－49)得

$$\rho = ze\, n_0\left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right]$$

$$= -2ze\, n_0 \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{4－50}$$

将式(4－50)代入式(4－46)，得 Poisson-Boltzmann 公式：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2ze\, n_0}{\varepsilon}\sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{4－51a}$$

将式(4－51a)两边都乘以 $2(d\psi/dx)$，积分后得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{4kTn_0}{\varepsilon}\cosh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) + C \tag{4－51b}$$

式中，C 为常数。已知边界条件为：当 $x\to\infty$ 时，$\psi = 0$，$d\psi/dx = 0$，而 $\cosh 0 = 1$，所以

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{4n_0kT}{\varepsilon}\left[\cosh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) - 1\right] \tag{4－51}$$

已知 $\cosh 2x - 1 = 2\sinh^2 x$，因 ψ 随 x 的增加而变小，故取负值得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = -\left(\frac{8n_0kT}{\varepsilon}\right)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right) \tag{4－52}$$

积分上式得

$$\ln\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right) = -\left(\frac{n_0z^2e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}x + I$$

I 是积分常数，令 $\nu = \exp(I)$，则得

$$\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right) = \nu\exp\left[-\left(\frac{n_0z^2e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}x\right] \tag{4－53}$$

令

$$\kappa = \left(\frac{n_0z^2e^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} \tag{4－54}$$

式中，κ 就是 Debye－Hückel 理论中离子氛半径的倒数。令 c 为离子的物质的量浓度，则

$$\kappa = \left(\frac{e^2 N_A c z^2}{\varepsilon k T}\right)^{1/2} \qquad (4-55)$$

当 $x = 0$ 时,即在固体表面上 $\psi = \psi_0$,所以式(4-53)可写成:

$$\nu_0 = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$$

或

$$\nu_0 = \frac{\exp[ze\psi_0/(2kT)] - 1}{\exp[ze\psi_0/(2kT)] - 1} \qquad (4-56)$$

及

$$\nu = \frac{\exp[ze\psi/(2kT)] - 1}{\exp[ze\psi/(2kT)] + 1}$$

由式(4-53)和式(4-54)得

$$\nu_0 \exp(-\kappa x) = \frac{\exp[ze\psi_0/(2kT)] - 1}{\exp[ze\psi_0/(2kT)] + 1} \qquad (4-57a)$$

将上式化简得

$$\psi = \frac{2kT}{ze} \ln \frac{1 + \nu_0 \exp(-\kappa x)}{1 - \nu_0 \exp(-\kappa x)} \qquad (4-57b)$$

此式表示,离于固体表面的距离 x 处的电位是 ψ。但是运用该式计算 ψ 很不方便。如果电位低时,即 $ze\psi_0/(kT) \leqslant 1$,取其近似:

$$\exp\left[\frac{ze\psi_0}{2kT}\right] \approx 1 + \frac{ze\psi_0}{2kT}$$

求解就方便得多,这种近似叫 Debye-Hückel 近似。

在 25℃时,对于一价离子,若 $ze\psi_0 = kT$,可以算出:

$$\psi_0 = \frac{kT}{e} = \frac{1.38 \times 10^{-16} \times 298}{4.80 \times 10^{-10}} \times 300 \text{ V}$$
$$= 0.0257 \text{ V} = 25.7 \text{ mV}$$

这说明 ψ_0 小于 25.7 mV 就可满足 Debye-Hückel 近似条件。

引用 Debye-Hückel 近似,由式(4-56)得

$$\nu_0 = \frac{1}{2}\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)$$

将 ν_0 代入式(4－57),经化简得

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \qquad (4-58)$$

此式适用于低电位下,距离固体表面为 x 处的电位分布情况。当 $x \to \infty$ 时,$\psi = 0$;而当 $x \to 0$ 时,$\psi = \psi_0$,此边界条件是符合实际情况的。

参数 κ 是很重要的数据,$1/\kappa$ 是长度单位,通常用它来代表扩散双电层的厚度。从电解质溶液理论知,它也是离子氛的厚度,与电解质中离子的价数和浓度有关。若有 i 种离子,总浓度为 $\sum_i c_i$,溶液的离子强度 $I = (1/2)\sum_i z_i^2 c_i$。所以,当有多种离子存在时,式(4－55)要改写为

$$\kappa = \left(\frac{-e^2 N_0 \sum z_i^2 c_i}{\varepsilon kT}\right)^{1/2} = \left(\frac{2e^2 N_0 I}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}$$

在 25 ℃ 的同价离子水溶液中,式(4－59)可改写成:

$$\kappa = 0.328 \times 10^{10}\left(\frac{c_i z_i^2}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}\right)^{1/2} \cdot \text{m}^{-1}$$

由此式可计算出各种电解质溶液在不同浓度时的 κ^{-1} 值。例如对于 1:1 型电解质溶液,浓度为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,$\kappa^{-1} = 1$ nm;浓度为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,$\kappa^{-1} = 30.4$ nm。对于 2:2 型电解质溶液,浓度为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,$\kappa^{-1} = 15$ nm。这个厚度与平板电容器型双电层模型的厚度相仿。图 4－21 是各类电解质在不同浓度下的电位分布曲线。曲线分为两类:(a) 1:1 型电解质,不同浓度的电位分布曲线;(b)在同一浓度(0.01$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)下,不同类型电解质的电位分布曲线。图中曲线表明,凡是电解质浓度大的、离子价数高的曲线,电位分布区较窄,电位曲线下降较快,扩散层厚度也较薄。图中黑点代表 κ^{-1} 值。

根据电中性原理,固体表面上的电荷数与在扩散双电层内的异号电荷数相等,所以,固体单位面积上的电荷数等于从固体表面到无穷远处液相内那部分体积中的离子数,所以固体表面的电荷密度为

$$\sigma = -\int_0^{\infty} \rho \, dx$$

将式(4－46)代入得

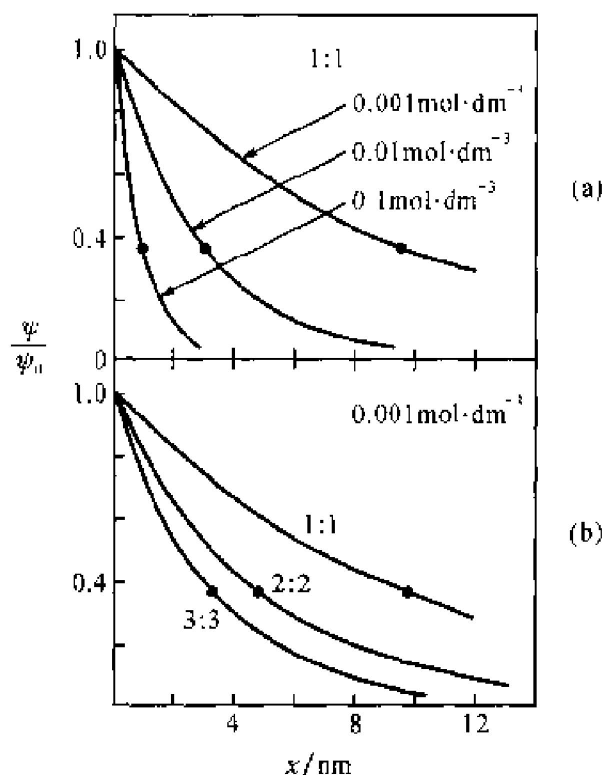


图 4－21　按 Debye－Huckel 近似的双电层电位与表面距离的关系

(a) 1:1 型电解质的三种浓度溶液;(b) 三种不同价数的 0.001 mol·dm⁻³电解质溶液

$$\sigma = \varepsilon \int_0^{\infty} \left(\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x$$

积分得

$$\sigma = \varepsilon \left|\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right|_0^{\infty}$$

因为在无穷远处 $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x = 0$,故

$$\sigma = -\varepsilon(\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x)_0 \tag{4-59}$$

在低电位情况下,对式(4－58)微分,代入上式得

$$\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)_0 = \lim_{x\to 0}[-\kappa\psi_0\exp(-\kappa x)] = -\kappa\psi_0$$

所以

$$\sigma = \varepsilon\kappa\psi_0 \tag{4-60}$$

与式(4－44)相比较,$1/\kappa$ 相当于平行板双电层模型的厚度 δ。所以通常

把 $1/\kappa$ 作为扩散双电层厚度的一种量度。

如果固体表面电位 ψ_0 不很低,那么上述 Debye - Hückel 近似就不能引用,从式(4 - 53)和式(4 - 57),得到下列关系:

$$\frac{\exp[ze\psi/(2kT)]-1}{\exp[ze\psi/(2kT)+1]}=\nu_0\exp(-\kappa x)$$
$$=\frac{\exp[ze\psi_0/(2kT)]-1}{\exp[ze\psi_0/(2kT)]+1}\exp(-\kappa x) \qquad (4-61)$$

在一定温度下,ψ_0 是个定值。从图 4 - 21 可见,ψ 随距离 x 的增加呈指数关系下降,即离开固体表面不远处,电位 ψ 可以下降很多。在讨论胶体的电性质时,主要是讨论 ψ 电位。所以即使 ψ_0 很高,式(4 - 61)左边仍可看作是 $ze\psi/(2kT)\ll 1$。将左面的指数项作级数展开,只取前两项得

$$\frac{1}{2}\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right)=\nu_0\exp(-\kappa x)$$

$$\psi=\frac{4kT}{ze}\nu_0\exp(-\kappa x) \qquad (4-62)$$

因为 ψ_0 很高,根据式(4 - 56),常数 ν_0 应接近于 1,所以式(4 - 62)可改写成:

$$\psi=\frac{4kT}{ze}\exp(-\kappa x) \qquad (4-63)$$

此式表明,虽然固体表面电位 ψ_0 很高,在溶液内的扩散电位分布与 ψ_0 无关。其实,在许多分散体系(如胶体)中,$ze\psi_0/(2kT)$ 总是稍大于 1,不会高出很多,所以式(4 - 58)和式(4 - 63)的偏差稍大。当然,在表面电位 ψ_0 较高的条件下,式(4 - 60)也要修正。将式(4 - 52)代入式(4 - 60)得

$$\sigma=(8n_0\varepsilon kT)^{1/2}\sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) \qquad (4-64)$$

此式表示,在 ψ_0 较高的情况下,固体的表面电荷密度。

4.13 双电层的内层结构——Stern 电层

Gouy 和 Chapman 对扩散层的处理中有两点假设与实际情况有出

入。他们认为在扩散层内的离子是以电荷质点存在，其实离子有水化作用并具有一定的体积。另外，离子在固体表面附近的分布情况与在液体其他地方是不同的。由于固体表面上离子对反离子的静电吸引力和范德华力作用，使被吸附离子紧贴在固体表面，形成一个固定的吸附层，见图4－22(a)。在固体表面上吸附了一层反离子后，吸附层的厚度将决定于离子水化半径和被吸附离子本身的大小。以被吸附的水化离子中心连成的面称为 Stern 面，从固体表面到 Stern 面之间的吸附层被称为 Stern 层。这种吸附称为特性吸附，吸附在表面上的这层离子称为特殊离子。

若固体表面电位为 ψ_0，Stern 面上的净电位是 ψ_s，ψ_s 称为 Stern 电位。由于存在 Stern 层，在溶液中的扩散层指 Stern 面到溶液本体。这层的电位应当从 ψ_s 衰减到零。引入 Stern 层的假定后，Gouy－Chapman 的扩散双电层理论更趋完善，被称为 GCS 理论。可以将 Stern 层中的离子看作固体表面的一部分，所以在 Gouy－Chapman 理论的扩散层处理上，应当用 ψ 代替 ψ_0 比较恰当。关于从固体表面电位 ψ_0 变化到 Stern 电位 ψ_s，以及扩散层内从 ψ_s 衰减到零的示意图，如图 4－22(b)。

在 Stern 层内，表面对离子的吸附能力比较强，这种吸附力不仅能阻止热运动使离子脱离固体表面，还可以改变离子的水化半径。特殊离子不仅是由于静电引力，而且因为范德华引力而被吸附。汞－水界面上吸附的测定表明，对于一价阴离子的吸附能力有以下顺序：



$I^- > SCN^- > Br^- >$



$Cl^- > OH^- > F^-$

对于某些一价阳离子有以下次序：



$N(C_2H_5)^{4+} > N(CH_3)^{4+} >$



$Tl^+ > CS^+ > Na^+$

这些规律表明，离子愈大则

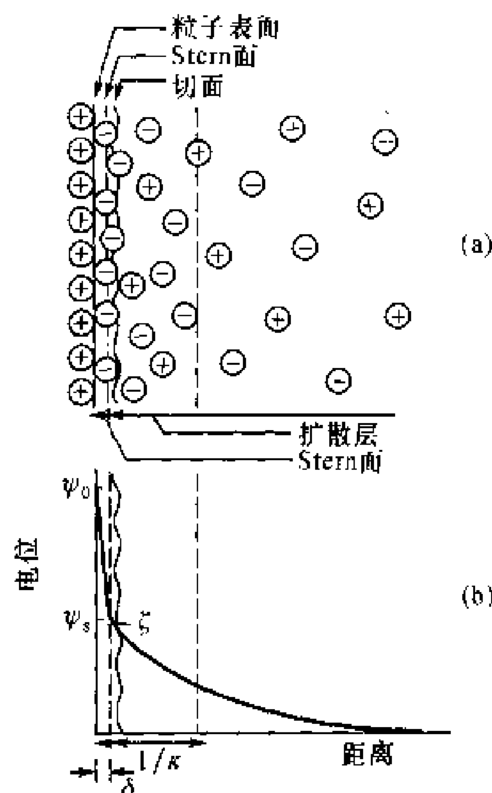


图 4－22　双电层结构示意图

愈容易被吸附。水化能力强的离子则不利于吸附。往液相中添加离子，外加离子被固体表面吸附后对 ψ_s 的改变主要决定于外加离子的性质。如果外加离子与固体表面的电荷相同又能被固体表面所吸附，那么 ψ_s 会大于 ψ_0，这类离子大多为表面活性剂的大离子。它们的范德华引力能克服静电斥力而进入 Stern 层，如图 4－23(a)所示。当固体表面选择性吸附电性相反的离子，而这种离子大多为高价离子或多价表面活性剂离子时，可以降低 ψ_s，甚至会使 ψ_s 的电位符号变得与 ψ_0 相反，如图 4－23(b)。

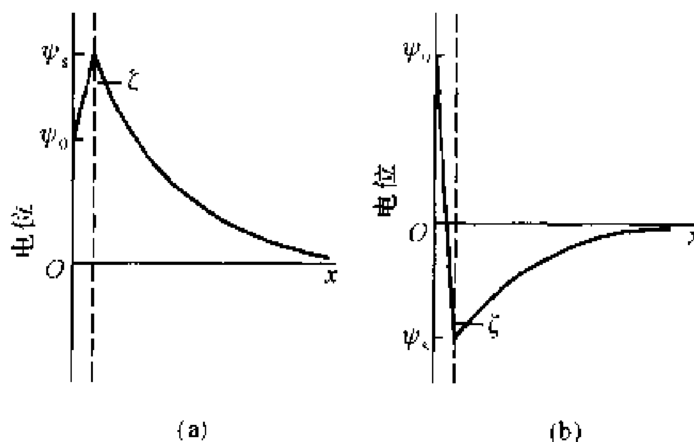


图 4－23　固体表面吸附外加离子对电性的影响
(a) 吸附同号表面活性剂离子；(b)吸附表面活性剂或高价异号离子

现在讨论 Stern 层内的吸附。这种吸附是 Langmuir 型的单分子层吸附，在扩散层中的离子与吸附于 Stern 层内的离子呈平衡。若只考虑与固体电荷相反的离子，这些离子在固体表面上的吸附能包括两项：静电吸引能($ze\psi_s$)和范德华引力项 ϕ，也有人将 ϕ 作为与吸附有关的化学作用能。令吸附能为 λ，故 $\lambda = ze\psi_s + \phi$。假定在 Stern 层内单位面积上只有 N_1 个位置可供离子吸附，现在已有 n_1 个离子吸附在 Stern 层内，在溶液中单位体积内有 N_2 个位置可供离子存在，而平衡时单位体积溶液内有 n_0 个离子，如果只有超过能量 λ 的离子才能脱附，则

进入吸附层内的离子速率　　$\propto (N_1 - n_1) n_0$

离开吸附层内的离子速率　　$\propto (N_2 - n_0) n_1 \exp(\lambda / kT)$

当吸附平衡时，则

$$(N_1 - n_1) n_0 = (N_2 - n_0) n_1 \exp\left(\frac{\lambda}{kT}\right)$$

此式描述了扩散双电层的结构，虽然比较完善，但是式内有很多数值无法直接求得，还要借助其他实验进行补充。这些数据的测定是很复杂的。

可以把整个扩散层作为一个电容器，电容量是 C。这个电容器由两部分组成：Stern 层电容器 C_1 和扩散层电容器 C_2，由图 4－22(b)可以得出它们之间的关系是

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2} \tag{4-69a}$$

而

$$C_1=\frac{\sigma_0}{\psi_0-\psi_s} \quad C_2=\frac{\sigma_2}{\psi_s}$$

故得

$$\psi_s=\frac{C_1\psi_0}{C_1+C_2} \tag{4-69b}$$

双电层的总电容量 C 可以用电化学方法精确测定，例如用电毛细管法可以测得汞－电解质溶液的界面电容量，也有用电位滴定法测得碘化银－电解质溶液的界面电容量。

由式(4－60)可以计算出扩散层电容量：

$$C_2=\sigma_2/\psi_s=\varepsilon\kappa \tag{4-69c}$$

对于稀溶液，可以用水的介电常数代表扩散层的介电常数，那么运用式(4－55)就可计算得到 κ 的确切数，所以 C_2 并不难求。然而在 Stern 层内的电容量 C_1 不易测得。虽然不能直接得到 C_1，但是通过式(4－69)的计算，仍然可得 C_1。已知在某一电解质浓度范围内，C_1 与介电常数 ε' 有如下关系：

$$C_1=\varepsilon'/\delta \tag{4-69d}$$

从上式所求得的介电常数 ε' 与水的介电常数有所不同，因为水分子在 Stern 层内作定向有序的排列，并紧靠在固体表面上。

为了说明一些解释不了的实验现象，又有人对扩散双电层模型提出修改意见，特别是对 Stern 层的结构作了更为详细的描述[21]。有代表性的理论由 Bockris、Devanathan 和 Muller[22]提出，被称为 BDM 理论。

BDM 理论仍将双电层分成紧密层和扩散层两部分，但将紧密层又细

分为内紧密和外紧密层两部分,如图 4－24 所示。

在内紧密层中被固体表面吸附的反离子由于紧贴固体表面,所以是非溶剂化的,至少在与固体表面接触的那一侧无溶剂分子。由这层反离子中心构成的面称为内 Helmholtz 面(IHP)。Stern 层内,在 IHP 处的反离子则是溶剂化的反离子,以这些离子的中心构成外 Helmholtz 面(IHP)。分布在内紧密层中的反离子是不均匀且断续的,因而存在电荷不连续效应[23]。这种效应的存在可以解释一些 GCS 理论无法说明的实验现象,从而使 BDM 理论更加令人信服。尽管如此,目前的各种双电层理论尚未达到尽善尽美的地步,仍在充实和完善之中。

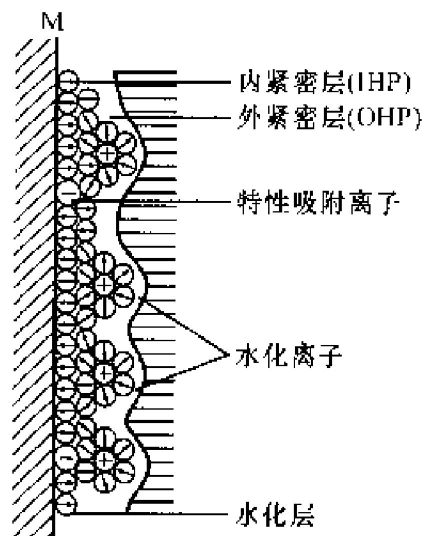


图 4－24　BDM 双电层模型示意图

4.14　电动现象

电动现象是指溶胶粒子的运动与电性能之间的关系。通常共有四种电动现象。

(1) 电泳　在电场作用下,溶胶粒子和它所负载电荷的离子,向着与自己电荷相反的电极方向迁移,对液相作相对运动。这种现象叫作电泳。

(2) 电渗　在电场作用下,液体对固定的固体表面电荷作相对运动,固体可以是毛细管,或多孔性滤板,这种现象叫作电渗。如果外加压力能阻止液体的相对移动,此压力称为电渗透压力。

(3) 流动电位　与电渗现象正好相反,在外力作用下,使液体沿着固体表面流动,由此而产生的电位称为流动电位。

(4) 沉降电位　在外力作用下,使带电粒子作相对于液相的运动,所产生的电位称为沉降电位。沉降电位产生的现象与电泳现象相反。

严格地讲,上述前两种现象是由于电场作用产生固－液两相的相对运动现象,可称为电动现象。而后两种现象是在外力场作用下,使固－液两相作相对运动而产生电场,应当称为动电现象比较合适。但是习惯上

均统称为电动现象。

产生电动现象的根本原因是在外力作用下，使液－固相界面内的双电层，沿着移动界面分离开，而产生电位差。电动现象是在电场下，使固体与液体向相反方向作相对的移动。固体移动必然携带着吸附的离子和溶剂化层的液体。所以由电动现象所出现的电位差，不可能是 ψ_0，电位差的大小将决定于固－液之间移动位置，这种界面称为切面，如图 4－25，通常用 ζ(zeta)电位来表示电动电位。ζ 电位显然不会是恒定的，它的数值决定于切面位置。切面位置与测定条件、方法有关。如果固相所固定的液层较厚，或扩散层的厚度 κ^{-1} 较小，则 ζ 电位就较低。如果固相所固定的液层较薄，或者 κ^{-1} 较大，则 ζ 电位就较高。因此电动电位不仅与实验条件有关，还取决于胶体粒子的性质。在图 4－25 中可以看到 ζ 电位不同于 Stern 电位，但是如果扩散层分布范围较宽，固体表面所携带液体又是薄薄一层，把 ψ_s 电位与 ζ 电位同等看待，不会有较大误差，所以 ζ 电位与 ψ_s 电位在合适的条件下是近似等同，不是相等。如果 ψ_0 很高，电解质浓度很高，扩散层受到了压缩，在很短距离内 ψ 就达到零，移动界面的位置有微小变动，就能引起 ζ 电位很大改变。同样，ψ_s 和 ζ 的差别也就比较显著。

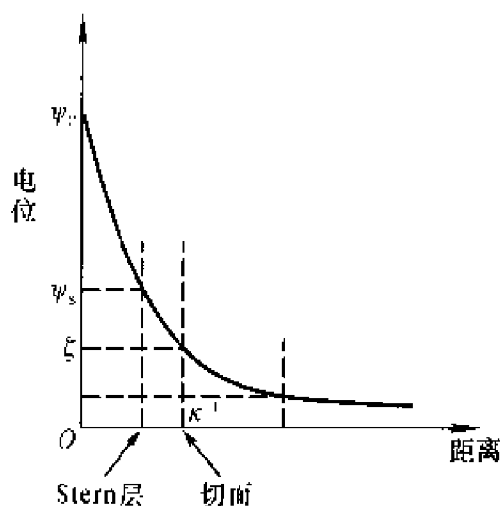


图 4－25 各种双电层电位的相互关系

从电动现象所测得的电位是 ζ 电位，不是 Stern 电位。后者是无法直接测定的，可是两者常常容易混淆。如果条件适当，在大多数情况下，两者数值相差不大，而且 ζ 电位比较直观、测定方法比较简便，把 ζ 电位作为 ψ_s 电位，并用它作为讨论胶体稳定性的依据，似乎不会有很大偏差。

在这四种电动现象中，应用最广泛的是电泳，而且测定的方法和仪器类型也是多种多样的，流动电位和电渗的应用较少，方法也不多。由于实验条件的限制，沉降电位比较罕见。因此下面仅就电泳现象作比较深入的讨论。

4.15　溶胶粒子在电场下的泳动

在电场作用下溶液里的离子定向迁移现象，与带有电荷的溶胶粒子的电泳现象，从本质上看是一致的。若一电场强度为 E，溶胶粒子所带的电荷为 q，电场作用于粒子的力为 F，则

$$F = qE$$

在电场作用下胶体粒子的泳动受到介质阻力影响，而阻力在通常情况下和速率成正比，若摩擦阻力系数为 f，故

$$F = fv$$

到达匀速运动时，作用力和阻力相等：

$$v = \frac{qE}{f} = \frac{qE}{6\pi\eta a} \tag{4-70}$$

所以 v 是由两个相反的力所决定，但是 v 与电场强度有关，令 μ 为单位电场强度下的移动速率，μ 称为电泳淌度，故

$$\mu = \frac{q}{6\pi\eta a} \tag{4-71}$$

溶胶粒子的淌度比离子淌度容易测定。但是实验结果的解释则复杂得多。首先，由于溶胶粒子所带离子电荷不是一个常数，所以不能由淌度大小来确定粒子半径 a，而且这时引用 Stokes 公式来处理也不够恰当，因为粒子表面上扩散层的离子也会在电场中迁移，不能孤立地来讨论粒子的迁移。何况粒子形状不一，更不是大小均匀的刚球。

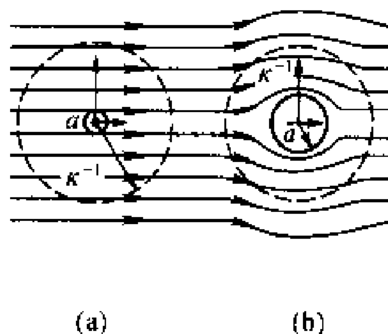


图 4－26　(a) κa 很小，(b) κa 很大时半径为 a 的球形粒子附近的流线
(虚线表示扩散层厚度 κ^{-1})

为了讨论方便，只考虑球形粒子，而且粒子是不导电的，并计算两种极端情况，即很大的粒子和很小的粒子。如

以 κ^{-1}作为长度的单位来衡量,上述两种情况为:κa 很大和 κa 很小粒子的电泳。图 4－26 是这两种情况的示意图,流线代表电场,虚线代表在固体表面上扩散层。当 a 很小时,流线的变化可以忽略不计,若 a 很大时,流线以切线型式流过表面。以下将对这两种情况分别予以讨论。

1. κa 较小时的 ζ 电位

由于粒子半径 a 较小,而扩散层的电荷分布较远。因此可将溶胶粒子近似地作为一个点电荷处理,用 Poisson 公式描述,并变换为极坐标,则

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-72a}$$

若电位和电荷密度仅是 r 的函数,这表示以点电荷为中心的各圆球面上都是等电位的,因此

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{4-72b}$$

由式(4－47)和式(4－48)得

$$\rho = \sum_i z_i n_i e = \sum_i z_i e n_{i0}\exp\left(-\frac{z_i e\psi}{kT}\right)$$

因为是低电压,$z_i e\psi < kT$,将指数展开,仅取其两项,即

$$\rho \approx \sum_i z_i e n_{i0}\left(1 - \frac{z_i e\psi}{kT}\right)$$

因为溶液是电中性的,即$\sum z_i e n_{i0} = 0$,将式(4－59)代入得

$$\rho = -\sum_i \frac{z_i^2 n_{i0} e^2\psi}{kT} = -\varepsilon\kappa^2\psi \tag{4-72c}$$

将 ρ 代入式(4－72b)得

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = \kappa^2\psi \tag{4-73}$$

引入变量 x,并定义 $x = r\psi$。因为

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r} - \frac{x}{r^2}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\frac{d}{dr}\left(r\frac{dx}{dr}-x\right)=r^2\frac{d^2x}{dr^2}$$

所以式(4-73)变为

$$\frac{d^2x}{dr^2}=\kappa^2x$$

此式的通解为

$$x=A\exp(-\kappa r)+B\exp(\kappa r)$$

即

$$\psi=\frac{A\exp(-\kappa r)}{r}+\frac{B\exp(\kappa r)}{r}$$

当 $r\to\infty$ 时，$\psi=0$，因为右边第一项为零，因此 $B=0$。现在只需要确定积分常数 A，已知：

$$\psi=\frac{A}{r}\exp(-\kappa r) \tag{4-74}$$

沿着粒子半径积分到无限值，就可得到粒子电荷值以外的全部溶液电荷值，因此

$$\int_a^\infty 4\pi r^2\rho dr=-q \tag{4-75}$$

由式(4-74)和式(4-72c)得

$$\rho=-\varepsilon\kappa^2\psi=-\varepsilon\kappa^2\frac{A}{r}\exp(-\kappa r)$$

代入式(4-75)得

$$\int_a^\infty 4\pi A\varepsilon\kappa^2 r\exp(-\kappa r)dr=q$$

利用分部积分法得

$$A=\frac{q}{4\pi\varepsilon}\frac{\exp(\kappa a)}{1+\kappa a}$$

将 A 代入式(4-74)得

$$\psi=\frac{q}{4\pi\varepsilon}\frac{\exp(\kappa a)}{1+\kappa a}\frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

因为 κa 很小,故得

$$\psi=\frac{q}{4\pi\varepsilon r}\exp(-\kappa r) \tag{4-76}$$

粒子的移动,在其表面上必然带一层液体,这层液体的厚度大约为两个分子厚。因为稀溶液的扩散双电层分布较宽,κ^{-1}的数值很大,把胶粒表面水化层也包括在 a 之内不会有很大的误差,所以移动的粒子表面上电位就是 ζ 电位。故

$$\zeta=\frac{q}{4\pi\varepsilon a}\exp(-\kappa a) \tag{4-77a}$$

因为 κa 很小,用级数展开后得

$$\zeta=\frac{q}{4\pi\varepsilon a}\frac{1}{\exp(\kappa a)}\approx\frac{q}{4\pi\varepsilon a}\frac{1}{1+\kappa a} \tag{4-77b}$$

式(4－77)可写成:

$$\zeta=\frac{q}{4\pi\varepsilon a}-\frac{q}{4\pi\varepsilon(a+\kappa^{-1})} \tag{4-77c}$$

在这里 ζ 电位的物理概念比较明确,即相当于两个同心圆球电容器上的电位,一个是半径为 a 的圆球,球面上电荷为 q,另一个圆球半径为 $a+\kappa^{-1}$,球面上电荷为 $-q$。两球面间隔为 κ^{-1}。

因 κa 较小,故式(4－77b)变为

$$\zeta=\frac{q}{4\pi\varepsilon a}$$

将式(4－71)代入,得电泳淌度:

$$\mu=\frac{\varepsilon\zeta}{1.5\eta} \tag{4-78}$$

实践证实,当 κa 小于 0.1 时,式(4－78)对球形粒子是十分适用的,此式称为 Hückel 公式。

2. κa 较大情况下的 ζ 电位

胶体粒子表面上的扩散层厚度与球形粒子的半径相比,a 远大于 κ^{-1}。这相当于电解质浓度很高时,把固体表面看作是平面,或曲率较小

的情况。假设固体的单位体积的面积为 A，若离开表面 x 处对表面A 的粘滞作用力为

$$F_x = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x$$

距离为 $x+\mathrm{d}x$ 处作用在表面A 上的粘滞力为

$$F_{x+\mathrm{d}x} = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x}$$

式中，v 代表粒子与周围介质之间的相对运动速率，若研究距表面的距离为 x，厚度为 $\mathrm{d}x$ 的液层，单位体积的粘滞力应当为

$$F_{粘} = \eta A\left[\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} - \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x\right]$$

因为

$$\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} = \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x + \left(\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x$$

故

$$F_{粘} = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x$$

在稳定状态下，作用于单位体积内电场的力与粘滞力相等，电场力为

$$F_{电} = E\rho A\,\mathrm{d}x = -A\varepsilon E\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x$$

在作用力和阻力相等的情况下，粒子以速度 v 作匀速移动，故得

$$\eta\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}x^2} = -\varepsilon E\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}$$

在靠近固体表面处，假设 η 和 ε 是常数.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\eta\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right) = -E\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\varepsilon\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)$$

积分后得

$$\eta\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = -\varepsilon E\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} + C \tag{4-79}$$

在离开固体表面很远处，$(\mathrm{d}v/\mathrm{d}x)$及$(\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x)$均等于零，故 $C=0$，此处有两个限制条件：其一是在切面上 $v=0$，$\psi=\zeta$，其二是在双电层外层，

$\psi=0$，v 相当于粒子移动速率，所以

$$\eta\int_{v}^{0}\mathrm{d}v=-\varepsilon E\int_{0}^{\zeta}\mathrm{d}\psi$$

$$\eta v=E\varepsilon\zeta$$

或

$$\mu=\frac{v}{E}=\frac{\varepsilon\zeta}{\eta}\tag{4-80}$$

此式称 Helmholtz－Smoluchowski 公式，适用于 κa 大于 100 的情况。

比较式(4－78)和式(4－80)，溶胶粒子的电泳淌度，可以表示如下：

$$\mu=C\frac{\varepsilon\zeta}{\eta}\tag{4-81}$$

式中，C 是与 κa 数值有关的常数，当 $\kappa a<0.1$ 时，$C=1/1.5$；当 $\kappa a>100$，则 $C=1$。其实在溶胶中这两种极限情况是不多的，常遇到的是介于两者之间，但是在这种条件下，数学处理很困难，因为可变参数太多，又不能利用边界条件，为此作如下的限制条件。

(1) 胶体粒子是非导体的小球。

(2) 稀溶液、粒子间无作用力。

(3) 双电层结构符合 Gouy－Chapman 模型，并满足 $e\psi/kT<1$，不会因有外电场而变形，切面符合 Stern 层界面。

(4) 在双电层内 ε 和 η 为常数。

(5) 双电层内的电位和外加电场的处理，可以简单地叠加。

根据这些条件，可以求得 κa 在 0.1 到 100 之间的 ζ 电位和淌度之间关系为

$$\mu=\frac{\varepsilon\zeta}{1.5\eta}\left\{1+\frac{1}{16}(\kappa a)^2-\frac{5}{48}(\kappa a)^3-\frac{1}{96}(\kappa a)^4+\frac{1}{96}(\kappa a)^5\right.$$
$$\left.-\left[\frac{1}{8}(\kappa a)^4-\frac{1}{96}(\kappa a)^6\right]\exp(\kappa a)\int_{\infty}^{\kappa a}\frac{\exp(-t)}{t}\mathrm{d}t\right\}\tag{4-82}$$

式(4－82)称为 Henry 公式。当 $\kappa a\rightarrow 0$ 时可变为式(4－78)；当 $\kappa a\rightarrow\infty$ 时，又可还原为式(4－80)。图 4－27 是按照 Henry 公式计算得到的常

数 C 与 κa 的关系曲线。表明了 Henry 公式与式(4－78)及式(4－80)相似，误差在 1% 以下，所以 Henry 公式的重要性在于弥补了这两个公式的缺陷，但是应当注意的是在外电场作用下会引起扩散层形变的这一事实，这种形变对粒子的迁移速率影响相当大。因为在电场作用下，粒子的电荷中心与离子氛中心分别向相反方向移动，正负中心不能重合。若外电场移去后，这种不对称现象要经过一段时间才能消失，这段时间称为松弛时间(relaxation time)。由于粒子与离子氛向相反方向移动，变了形的离子氛对粒子移动有拖曳作用，这种现象叫弛缓效应(retardation effect)。[18] 上述两种现象都是离子氛形变的结果，它们之间关系十分复杂，很难用一般数学方法处理，必须用电子计算机来解决。图 4－27 就是电子计算机处理后的结果，此结果告诉我们：凡是在低电位(ζ<25 mV)下，不管 κa 多大，弛缓效应均能忽略。同样 κa 在极大或极小时，不管 ζ 电位多大，弛缓效应也可忽略不计。但是，凡是 κa 在 0.1～100 之间以及高电位情况下，由于弛缓效应的影响，胶粒的流动阻力可升到最高值，Henry 公式的偏差也增大，从图中可看出 ζ 电位愈高则偏差愈大。此外，还应注意到相反离子的价数影响。研究的结果表明，高价离子加强了弛缓效应，这种影响在图中是无法描述的。

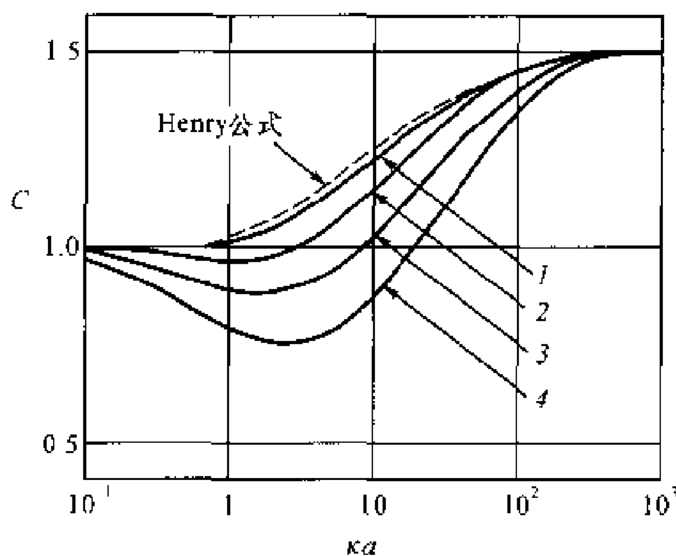


图 4－27　在 1:1 电解质溶液内球形胶体质点的电泳淌度 $\frac{1.5\eta u}{\varepsilon\zeta}(=C)$ 与 ζ 电位系列关系[17]

1、2、3、4 的 ζ 电位分别为25.6、51.2、76.8 和 102.4 mV(t=25℃)

4.16　电渗和流动电位[18]

电渗是在外加电场的作用下,使溶液流动、固相不动的现象。而流动电位是在外力作用下,液相和固相产生相对位移,由此而产生的电位叫流动电位。图 4－28 是表示两者关系的示意图。虽然两者的理论分析是从毛细管出发的,但是在实际测定中用多孔塞来代替毛细管,所以界面大,效果比较明显。

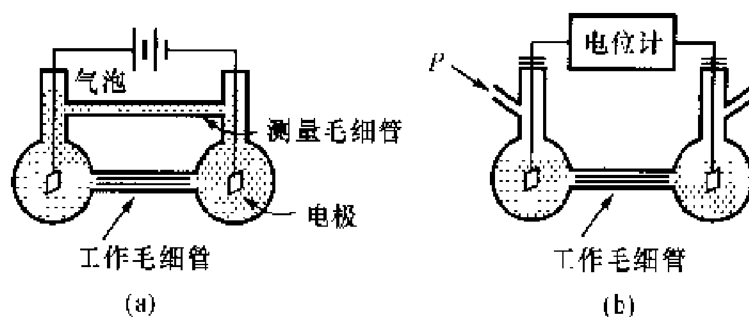


图 4－28　流动电位和电渗示意图

图 4－28(a)是由两个相互平行的玻璃毛细管组成。上面的毛细管中有一气泡,用来观察液体的流动。测定的毛细管两端装上两个可逆电极,整个体系是密封的,通电时电极表面不能有气泡产生。在毛细管两端加上电场后,当电场力和粘滞力达到平衡时,扩散层的离子迁移速率就达到稳定。毛细管圆柱体的半径为 a,它比 κ^{-1}值大得多,这些条件符合式(4－80)的要求,由于淌度等于液柱流速 v 除以电场强度 E,所以

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}$$

即得

$$v = \frac{E\varepsilon\zeta}{\eta}$$

如果是多孔性塞,它的许多毛细管总横截面积为 A,单位时间液体流量为

$$Q = vA = \frac{A\varepsilon E\zeta}{\eta}$$

如令 k 为液相电导率，I 为通过毛细管电流，毛细管两端应服从欧姆定律：

$$E=\frac{I}{Ak}$$

由此得

$$Q=\frac{\varepsilon I\zeta}{\eta k}$$

或

$$\zeta=\frac{\eta kQ}{\varepsilon I} \tag{4-83}$$

从测定液体的流速就可以计算 ζ 值。电流 I 应包括两部分，其一是表面上通过的电流 I_s，其二是溶液内部通过的电流 I_b，由于表面上存在双电层，两部分的电导率是不同的，分别为 k_s 和 k_b，故

$$I=I_b+I_s$$

$$I=E(\pi R^2k_b+2\pi Rk_s)$$

$$EA=\frac{I}{k_b+\frac{2k_s}{R}}$$

因此得校正后表面电导式为

$$\zeta=\frac{\eta Q\left(k_b+\frac{2k_s}{R}\right)}{I\varepsilon} \tag{4-84a}$$

表面电导的重要性决定于 R，R 愈小则表面电导愈显著，$R\rightarrow\infty$ 则表面电导将消失。

毛细管的表面是带电的，如果在两端加压，迫使液体流动，如图 4－28(b)，由于扩散层的移动，与固体表面产生电位差，这种电位能阻碍电荷转移。

在测定流动电位时要注意避免电流损耗，要用高内阻电位计，或用极低电阻的微电计，电极的装置严格要求对称。用往复泵来回改变液体的流动方向，其目的在于防止或减少电极的极化。

若毛细管长度为 l，半径为 R，在管子两端的压力差为 P，由此两端产生的电动势为 E_s，液体在管中流动为层流，那么由流变学的公式

(8－10)得距毛细管中心的轴线 r 处流速为

$$v(r)=\frac{P}{4\eta l}(R^2-r^2)$$

由毛细管流出的总体积为 Q，则由式(8－11)得毛细管流出液体体积速率为

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\frac{P}{4\eta l}(R^2-r^2)2\pi r\mathrm{d}r$$

电流大小与液体流过毛细管的速率成正比，ρ 为体积电荷密度，则

$$\mathrm{d}I_s=\rho\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\frac{\rho P}{4\eta l}(R^2-r^2)2\pi r\mathrm{d}r \qquad (4-84\mathrm{b})$$

令 x 为距毛细管壁的距离，$x=R-r$，而扩散层厚度极薄，故 $x\ll R$，经计算，式(4－84b)可近似地表示为

$$\mathrm{d}I_s\approx-\frac{\rho\pi P}{\eta l}R^2x\mathrm{d}x$$

这里是圆柱体的表面，可用式(4－46)：

$$\mathrm{d}I_s=\frac{\pi\varepsilon PR^2}{\eta l}\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\right)x\mathrm{d}x$$

流过毛细管的总电流为

$$I_s=\frac{\pi\varepsilon PR^2}{\eta l}\int_0^R\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\right)x\mathrm{d}x$$

边界条件为 $x=0$ 时 $\psi=\zeta$，$x=R$ 时 $\psi=0$、$\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x=0$，所以

$$I_s=\frac{\pi\varepsilon PR^2}{\eta l}\left(x\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}-\int_0^R\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x\right)\Bigg|_0^R=\frac{\pi\varepsilon PR^2}{\eta l}\zeta=\frac{AP\varepsilon\zeta}{\eta l} \qquad (4-85)$$

I_s 是液体流动时的电流，无法精确测定，但可以用补偿法测得毛细管两端的电位差，即流动电位，两者关系为

$$E_s=\frac{I_sl}{k_bA}$$

k_b 为电解质溶液的电导率，故

$$E_s = \frac{\varepsilon P \zeta}{k_b \eta}$$

已知表面部分电导为 k_s,它不同于溶液内部的电导 k_b:

$$E_s = \frac{\varepsilon P \zeta}{\eta\left(k_b + \frac{2k_s}{a}\right)} \tag{4-86}$$

如能测定流动电位 E_s,就能得到 ζ 电位,但是目前无法测定 k_b 和 k_s 之间的差别,所以 E_s 和 ζ 电位之间的关系是不明确的。

式(4－84a)和式(4－86)都是在 κa 较大的条件下得到的,试将两式进行对比得

$$\frac{E_s}{P} = \frac{Q}{I} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta\left(k_b + \frac{2k_s}{R}\right)} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta k} \tag{4-87}$$

式中右边几个数值都是物性常数,表示两种不同电动性质之比是一定值,即单位压力的流动电位与单位电流的液体流量两者是相等的,这是一个值得注意的规律。

4.17　测定电泳的实验[19]

电泳是研究胶体粒子在电场下移动的实验,是目前发展最快,技术最新的实验手段之一,测定电泳的仪器和方法也是多种多样的,归纳起来有三类:

1. 颗粒电泳——显微电泳

用显微镜直接观察颗粒电泳的速率,研究的颗粒必须在显微镜下能明显看到,所以粗颗粒的悬浮体、乳状液用这种电泳仪来测定比较合适。若是可溶性物质,可以用油滴或颗粒吸附它,在电场下也能研究这种物质的电性质。

测定方法是把溶胶置于水平的玻璃管内进行的。管的截面可以是圆形的,也可以是矩形的,在玻璃管的两端装上适当电极,可以用铂黑电极浸在 0.01～0.001 $mol \cdot L^{-1}$的盐酸液内,也可以用其他可逆性电极,例如

$Cu/CuSO_4$或 Ag/AgCl,任何电极都应避免发生气泡。图 4－29 是某种显微电泳仪的装置示意图。

在显微电泳的实验过程中，由于伴生的电渗效应，使测定方法复杂化。因为在微型玻璃容器的表面上总是带电荷的，能在管壁上产生电渗，所以在玻璃管的中心部位液体流速最快。在管中液体的流速分布不均匀，呈抛物线形状，观察到颗粒电泳速率是液体回流和电渗相互制约的结果，所以必须在“静止层”观察才能不受毛细管容器的电渗流影响。对圆柱形容器，如管半径为 R，则所指定的位置是从容器表面离 $0.146R$ 的地方，一直到毛细管的中心都可以算是静止层。如果容器表面与颗粒的 ζ 电位相同，在容器中心部位的电泳速率为真实电泳速率的两倍。

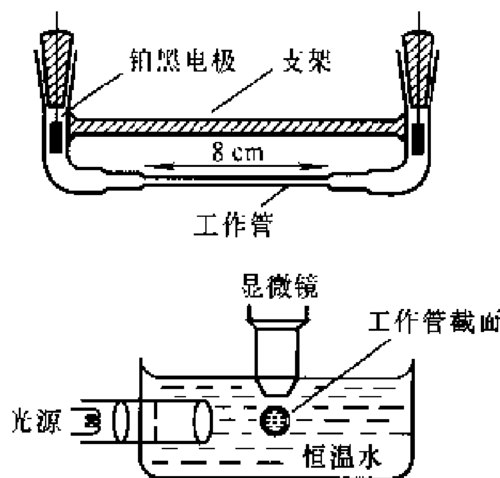


图 4－29 显微电泳仪装置

圆柱形容器制作方便，便于恒温，在黑暗背景下可以用超显微镜观察溶胶粒子的电泳。通常用铂黑作电极，电泳速率是通过目测一个溶胶粒子，移动一定距离(约 100 μm)的时间。把电场强度调节到在此距离内电泳速率约 10s 左右，比这速度快的要引入时间误差，太慢则由于布朗运动也会导致误差。并且可以通过改变电流方向得到同一水平的两个速率，这样就可以消除因流动所引入的误差。一般要重复 20 次实验，并取其平均值，才能得到真正的电泳速率。影响电泳速率的因素很多，诸如：溶液的 pH 和离子强度、外加多价离子、表面活性剂以及某些化学试剂等，都能影响表面电荷，因而引起电泳速率的变化。

可以用颗粒电泳来研究的体系有：卤化银溶胶、乳胶、粘土颗粒等。特别对生物体某些物质的研究，已取得很大成功，如细菌、病毒、血球等。

2. 界面移动电泳

这种电泳是研究溶胶和分散介质之间界面移动的实验方法，具有代表性的是 Tieslius 方法，它广泛用于大分子特别是蛋白质的研究，这种方法不仅是测定电泳，而且还可以达到一定程度的分离和提纯的目的。如

果是单纯为了分析化学的要求，此法并不适宜，可以用对样品消耗更少、方法更简单的区域电泳。

Tieslius 电泳仪是一"U"形的，截面积为正方形的玻璃管，把它切成若干部分，接头处磨成平板，彼此间可以作平面滑动。为避免由渗透压而引起的误差，被研究的溶胶（或蛋白质溶液）应与辅助液相接触，容器各部分都充满了辅助液（或溶胶的分散介质）。电泳仪的构造如图 4－30，整个容器放在恒温槽内，并让装有可逆性电极的大电极容器与辅助溶液接触。待温度达到平衡后，电泳池滑向连接部分，形成明显界面。电流通过容器，用光学技术来观察界面移动，界面应一直保持十分清晰。工作温度选在 0～4℃，因为此时水的密度最大，而且密度的温度系数 $d\rho/dt$ 最小，可以减少温度的影响，此外由于通过电流会产生热，要引起对流，所以电流要尽可能小。

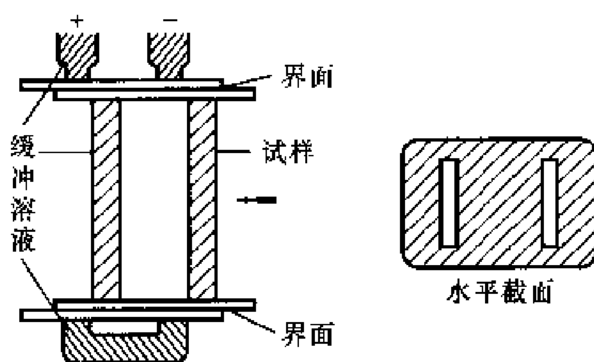


图 4－30　Tieslius 电泳仪

有的蛋白质溶液含有几种不同组成的蛋白质，经电泳后，在分界面附近分成若干浓度峰，每一个峰代表一种组成的特征速率，分界面由此而逐渐变宽，只要在电泳过程中避免变温、对流等干扰，就可精确地分离出各种组成的蛋白质。例如，人的血清，原先简单地认为是球蛋白（globulin），实际上含有好几种组成，如白蛋白及 α_1、α_2、β、γ 等四种球蛋白。

3. 区域电泳

这种方法式样繁多，它是用比较惰性而均匀的固体或凝胶骨架作为溶胶的支持物来研究溶胶电泳。这种电泳方法简单，还可以避免对流干扰，并具有用少量样品可以分离出不同组分的优点。然而在这种支持架内的电泳迁移是个复杂过程，无法求得每种组分的移动速率，所以区域电

泳像色层分析一样，只能作为一种分离技术，特别适用于生物化学和临床诊断。近年来区域电泳的实验技术有重要改进，引用了各种支持介质。最初是用滤纸，近年来已采用醋酸纤维、淀粉凝胶、聚丙烯酰胺凝胶和氧化硅薄层等代替滤纸。特别是浓的凝胶，它在比较大的范围内可以起着分子筛的作用，具有特殊的高度分离能力。例如，用聚丙烯酰胺凝胶来分离血清可以得到25种组成，[20] 过去用滤纸或界面移动法，只能得到五种。

参考文献

1. Layton D.J.Chem.Edu.1965,42,367
2. Einstein A.Investigations on the Theory of Brownian Movement,Dover,1956
3. 登斯 J.B. 化学中的数学方法．王知群译．北京:科学出版社,1981:263
4. Weissberger A,Rossiter B.Physical Methods of Chemistry. Part 4,205～349
5. Mysels K J.J.Chem.Edu.1955,32,319
6. Soden.J.Chem.Edu.1961,38,570;1962,39,299
7. Svedberg T.Chem.Rev.1937,20,81
8. Archibald W J.J.Phys.Chem.1947,51,1204
9. Kerker M.The Scattering of Light and other Electronic Radiation,New York:Academic Press.1969,Chapter 3,4,7
10. Sinclair D.J.Optical Soc.Am.1947,37,475
11. Born Wolf."Principles of Optics".2nd,1964,652
12. Krathovil T P,Smart C.J.Colloid Sci.1965,20,875
13. Johnson I,LaMer V K.J.Am.Chem.Soc.1947,69,1184
14. 侯万国等．Colloid Polym.Sci,1996,274(9),860
15. Lyklema J.Discuss.Faradya Soc.1966,42,81
16. Henry D C.Proc.Roy.Soc.1931,A133,106
17. Shaw J N,Ortwill R H.Nature(London).1965,208,681
18. Wiersema P H,Loeb A L,Overbeek J.Th.G.,J.Colloid Interface Sci.1966,22,78
19. Mazer P,Overbeek J.Th.G.,Rec.Trav.Chim.1951,70,63
20. Weber K,Osborn M.J.Biol.Chem.1969,244,4404
21. Grahame D C.Chem.Rev.1947,41:441
22. Bockris J O'M,Devarnathan M A V,Muller K.Proc.Roy.Soc.(London),1963,A 274:55
23. Levine S,Mingins J,Bell G M J.J.Electroanal.Chem..1967,13:280

第五章　胶体的稳定性[1]

胶体的粒子有很大的比表面，体系的表面能也很高，所以粒子有自动聚集以降低体系表面能的趋势。粒子由小变大的过程叫聚集过程(aggregation)，由胶体粒子聚集而成的大粒子叫聚集体(aggregate)，如聚集的最终结果导致粒子从溶液中沉淀析出，则称为聚沉过程(coagulation)，为了加速聚集，可以外加其他物质作聚沉剂，如电解质等。此外，有些物理因素也有可能促使溶胶聚沉，例如：光、电、热等效应。从聚沉过程所得到沉淀的粒子，一般堆集比较紧密，而且过程比较缓慢。如果加入的是高分子物质、表面活性剂或高价异性离子，那么所产生的沉淀的粒子堆集就比较疏松，这种沉淀称为絮凝物(floc)，这种过程称为絮凝过程(flocculation)。絮凝物的沉淀比较迅速，有的可在几分钟内完成。疏松的沉淀还带有部分溶剂。[①]

虽然溶胶本质上属于热力学不稳定体系，但是实际上它总是能稳定一定时间，有时竟长达数年，甚至数拾年之久。使溶胶保持稳定的因素之一就是它的动力性质，虽然由于粒子的布朗运动，可以保持它的动力学稳定性，但是粒子的运动不可避免地要发生相互碰撞而产生聚集，若每次碰撞都有效的话，那么所有溶胶都将在几秒钟内，或更短的时间内聚沉了。可是事实并非如此，这说明必然还存在着使溶胶粒子间相互排斥而使它稳定的其他一些因素，这就是本章所要讨论的主要内容。

5.1　电解质的聚沉作用

溶胶对电解质十分敏感，加入少量盐类就能使溶胶聚沉。但是加入的电解质与溶胶含量不存在化学计量关系，所以不是一般的化学反应。

凡是能使溶胶聚沉的电解质的最低浓度称为聚沉值，各种电解质有

---

① 关于溶胶的聚沉、絮凝等名词的使用，比较混乱，我们采用了自1966年以来LaMer、Ottewill等人的意见，见VincentB.Adv.n Colloid and Interface Sci.,1974,2(4):1966。

不同的聚沉值。聚沉值仅仅是个相对值,它与溶胶的含量、性质、介质的性质以及温度等有关。如果各种条件确定,那么电解质对某一溶胶的聚沉值也是一定的。表5-1就是几种电解质对一些溶胶的聚沉值。[2]

电解质的聚沉能力有两种表示法:(1)聚沉值(或临界聚沉浓度):在指定条件下,使胶体沉淀所需的最低浓度,以 $mmol \cdot L^{-1}$表示;(2)聚沉率:即聚沉值的倒数。

经研究表明电解质中起聚沉作用的是与胶体粒子所带相反电荷的异号离子,异号离子价数愈高,聚沉率也愈高。由表5-1可粗略地估计出。

表5-1　电解质对溶胶聚沉浓度(单位:$mmol \cdot L^{-1}$)

As_2S_3(负电)		AgI(负电)		Al_2O_3(正电)	
LiCl	58	$LiNO_3$	165	NaCl	43.5
NaCl	51	$NaNO_3$	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	136	KNO_3	60
KNO_3	50	$RbNO_3$	126		
$CaCl_2$	0.65	$Ca(NO_3)_2$	2.40	K_2SO_4	0.30
$MgCl_2$	0.72	$Mg(NO_2)_2$	2.60	$K_2Cr_2O_7$	0.63
$MgSO_4$	0.81	$Pb(NO_3)_2$	2.43	草酸钾	0.69
$AlCl_3$	0.093	$Al(NO_3)_3$	0.067	$K_3[Fe(CN)_6]$	0.08
$(1/2)Al_2(SO_4)_3$	0.096	$La(NO_3)_3$	0.069		
$Al(NO_3)_3$	0.095	$Ce(NO_3)_3$	0.069		

$$M^+ : M^{2+} : M^{3+} = 100 : 1.6 : 0.3 = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$$

上式括号中的分母就相当于异号离子的价数,这个规则称为 Schulze-Hardy 规则。

由表5-1中可见:一价离子的聚沉值约在50~150之间,二价离子在0.5~2之间,三价离子在0.05~0.1之间,总之,范围比较宽,所以 Schulze-Hardy 规则也只表示数量级关系而已。上述比例也仅仅是个近似关系。因此电解质的聚沉能力不但与异号离子的价数有关,而且与其他因素也有关,这些因素是:[3]

(1) 异号离子的大小　同价离子的聚沉效率虽然相近,但仍有差别,特别是一价离子的差别比较明显,若将各离子按其聚沉能力的顺序排列,则一价正离子可排列为



$$H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

一价负离子可排列为



$$F^- > IO_3^- > H_2PO_4^- > BrO_3^- > Cl^- > ClO_3^- > Br^- > I^- > SCN^-$$

同价离子聚沉能力的次序称为感胶次序，与水合离子半径从小到大的次序大致相同，这可能由于水合离子半径越小越容易靠近胶体粒子的缘故。至于高价离子的聚沉能力，它的价数是主要的，离子大小影响相对地就不那么显著了。至于大的有机离子(表面活性剂)的聚沉能力，因为它与胶体粒子之间有较强的范德华引力，比较容易在胶体粒子上吸附，所以与同价小离子相比，聚沉效率要高得多。

(2) 同号离子的影响　与胶粒所带电荷相同的离子称同号离子，一般说来，它们对胶体有一定的稳定作用，可以降低异号离子的聚沉能力。但也不完全如此，有些同号离子，特别是有机大离子，即使与胶体粒子电荷相同，也能被胶粒所吸附，增加了异号离子的聚沉值。所以同号离子的影响尚无规律可循。

(3) 不规则聚沉　在溶胶中加入少量电解质可以使溶胶聚沉，电解质浓度稍高，沉淀又重新分散而成溶胶，并使胶粒所带电荷改变符号。如果电解质的浓度再升高，可以使新形成的溶胶再次沉淀，这种现象称为不规则聚沉。不规则聚沉是胶体粒子对高价异号离子的强烈吸附的结果，少量电解质可以使胶体聚沉，但吸附过多的异号高价离子，使溶胶粒子又重新带异号离子的电荷，于是溶胶又重新稳定，所带电荷与原胶粒相反。再加入电解质后，由于电解质离子的作用(如离子强度和扩散层厚度的变化)，又使溶胶聚沉。此时电解质的浓度已经很高，再增加电解质也不能使沉淀再分散。

(4) 相互聚沉现象　一般说来，带相同电荷的两种溶胶混合后没有变化，当然也有个别例外。若将两种带相反电荷的溶胶相互混合，则发生聚沉，这叫做相互聚沉现象。聚沉的程度与两者的相对量有关，在胶粒所带电荷为零的附近沉淀得最完全。如果第二种溶胶的相对含量很小或很大时沉淀都不完全。产生相互聚沉现象的原因是可以把溶胶粒子看成一个巨大离子，所以溶胶的混合相似于加电解质的一种特殊情况。

5.2　DLVO 理论

这个理论分别由 Derjaguin－Landau 和 Verwey－Overbeek 四人提出的[4]，是目前对胶体稳定性和电解质的影响，解释得比较完善的理论。此理论是以溶胶粒子间的相互吸引力和相互排斥力为基础，当粒子相互接近时，这两种相反的作用力就决定了溶胶的稳定性，现分别讨论如下。

1. 两个球形粒子间的引力——范德华引力

任何两粒子之间总存在着相互吸引力，这就是范德华引力。它是色散力、极性力和诱导偶极力之和，其大小与粒子间的距离的六次方成反比，也称为六次律。若两个球形粒子，体积相等，当相距很近时，两球表面间距离为 H_0，H_0 要比粒子半径 a 小得多，可以近似得到两粒子相互之间的引力位能为[5]

$$V_A = -\frac{Aa}{12H_0} \tag{5-1}$$

推导式(5－1)的简化条件较多，它只适用于近距离的球形粒子之间的吸引力。若距离稍远，则所引入的误差就相当大。其中 A 称为 Hamaker 常数，与粒子性质(如单位体积内的原子数、极化率等)有关，大概在 $10^{-19} \sim 10^{-20}$J 之间。

式(5－1)的推导如下：若两个球形粒子的体积分别为 v_1 和 v_2，粒子的密度为 q（粒子数·cm^{-3}），所以两个球形粒子相互吸引的引力位能为

$$V_A = -\int_{v_1}\int_{v_2} \frac{q^2\lambda}{r^6} \mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2 \tag{5-1a}$$

式中，λ 为引力常数，如果先考虑一个半径为 a_1 的球，在球外有一 P 点，如图 5－1 所示。令 $OP = R$，O 为球心，P 点到球面的距离为 r，则 $ABCA$ 的面积应为

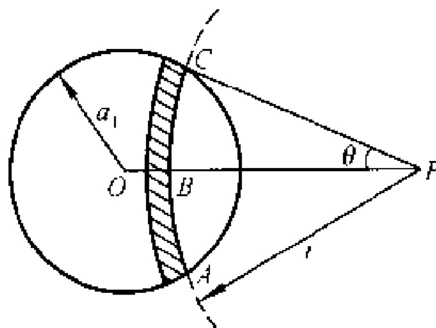


图 5－1　某点 P 对圆球的吸引

$$ABCA\ 面积 = \int_0^{2\pi}\int_0^{\theta} r\sin\theta \mathrm{d}\phi \cdot r\mathrm{d}\theta \tag{5-1b}$$

式中,ϕ 为 a_1 与 OP 之间夹角,θ 为 r 与 OP 之间的夹角,所以

$$a_1^2 = R^2 + r^2 - 2rR\cos\theta$$

将 r 代入式(5-1b)后,积分得:

$$ABC\ 面积 = \frac{\pi r}{R}[a_1^2 - (R-r)^2]$$

P 点对球 1 的吸引的引力位能为

$$V_P = -\int_{R-a_1}^{R+a_1} \frac{\lambda q}{r^6} \cdot \frac{\pi r}{R}[a_1^2 - (R-r)^2]\mathrm{d}r$$

若另一球的半径为 a_2,两球的球心距为 $O_1O_2 = C$,如图 5-2 所示,用相同方法可求得相互吸引的引力位能为

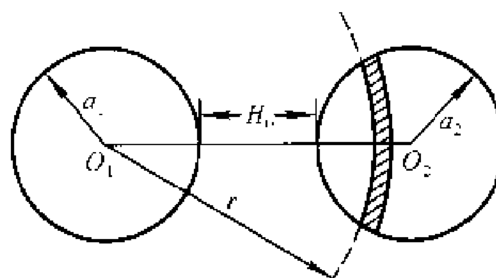


图 5-2 两圆球间的相互吸引

$$V_A = \int_{C-a_2}^{C+a_2} \frac{V_P q \pi R}{C}[a_2^2 - (C-R)^2]\mathrm{d}R$$

$$= -\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{C}\int_{C-a_2}^{C+a_2}[a_2^2 - (C-R)^2]\mathrm{d}R\int_{R-a_1}^{R+a_1}\frac{[a_1^2-(R-r)^2]}{r^5}\mathrm{d}r$$

上式积分后得

$$V_A = -\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{6}\left[\frac{2a_1a_2}{C^2-(a_1+a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{C^2-(a_1-a_2)^2} + \ln\frac{C^2-(a_1+a_2)^2}{C^2-(a_1-a_2)^2}\right]$$

若两球半径相等,即 $a_1 = a_2 = a$,又令 $\pi^2 q^2 \lambda = A$,则

$$V_A = -\frac{A}{6}\left[\frac{2a^2}{C^2-4a^2} + \frac{2a^2}{C^2} + \ln\frac{C^2-4a^2}{C^2}\right]$$

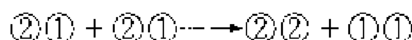
若 H_0 为两球表面之间最短距离,并已知 $C = 2a + H_0$。令 $x = \frac{H_0}{2a} = \frac{H_0}{D}$,$D$ 是球的直径,那么上式变为

$$V_A = -\frac{A}{12}\left[\frac{1}{x^2+2x} + \frac{1}{x^2+2x+1} + 2\ln\frac{x^2+2x}{x^2+2x+1}\right] \tag{5-2}$$

从实验测得的 H_0 仅为 10~20nm,故 $H_0 \ll 2a$,即 $x \ll 1$,上式可近似为

$$V_A = -\frac{A}{12}\cdot\frac{1}{2x} = -\frac{Aa}{12H_0}$$

以上讨论是在真空条件下进行的,没有考虑到溶剂的影响,如果考虑溶剂和分散相之间的引力,就要采用"拟化学反应法"。[6]若①代表溶剂,②代表固体粒子,那么粒子的聚沉过程可以模拟为



每个粒子都为一定数量的溶剂分子所包围，当粒子相互接近后，生成一对双粒子和双溶剂的两个独立单元，这个过程可以作为一个动力学过程来处理，过程的位能变化为

$$\Delta V = V_{11} + V_{22} - 2V_{12} \tag{5-3a}$$

每项位能都包含相应的 Hamaker 常数，因为每个位能的其他条件（如距离、大小）相同，仅溶质与溶剂的分子性质不同，因此位能 V 在指定其他条件下，可以用 Hamaker 常数来表示位能的大小，故

$$A_{212} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \tag{5-3b}$$

其中“212”表示两个胶体粒子为溶剂所隔开，A_{212}称为有效 Hamaker 常数，如进行近似处理，设

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}} \tag{5-3c}$$

这种假设在溶液理论中是常见的，故

$$A_{212} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \tag{5-3}$$

两个胶体粒子为溶剂所隔开的吸引力当然比真空条件下吸引力来得小，实际测得各种物质的 A，数量级均在 10^{-20}J 左右，所以 A_{212}大概是 10^{-21}J 数量级。但是习惯上所用的是真空条件下 Hamaker 常数。

如果 $A_{11} = A_{22}$，则 $A_{212} = 0$，即 $V = 0$，粒子间的相互引力消失，停止聚集，变成稳定溶胶，要达到这一点只要使溶胶粒子性质与溶剂性质相同，这时 $A_{11} = A_{22}$，溶剂化极好的溶胶粒子就可以满足这一要求。

2．胶体粒子之间的排斥力

胶体粒子都带有电荷，具有相同电荷粒子之间存在着相互排斥力，其大小决定于粒子电荷数目和相互间距离。粒子间的排斥力位能对抗粒子间吸引力，使溶胶保持稳定，为了计算粒子间排斥力，首先应弄清在固体表面上的电位分布情况。

(1) 平行板之间的相互排斥力　若一固体表面电位是 ψ_0，在溶液中的电位分布见图 5－3 的右边部分，用 $\psi(x)$来代表电位分布曲线，可用式(4－62)来描述。当两板慢慢靠近时，电位分布曲线会重叠，因为电位

不高，所以两种分布电位可以叠加。

若两板之间距离为 $2d$，溶液中电解质浓度为 n_0，每单位面积上的斥力位能为

$$V_R = \frac{64 n_0 k T \gamma^2}{\kappa} \exp(-2\kappa d) \tag{5-4}$$

即使是低电位，κ^{-1} 和固体平面面积相比仍然要小得多。如果 ψ_0 较高，由式(4-56)得 $\gamma \approx 1$，参考式(4-54)，V_R 可写成：

$$V_R = K_1 n_0^{1/2} \exp[-K_2 n_0^{1/2}] \tag{5-5}$$

在一定条件下 K_1 和 K_2 是常数，斥力位能随电解质浓度 n_0 的增加而呈指数降低，所以电解质的浓度对溶胶粒子间的相斥位能十分敏感。

式(5-4)可以这样得到：在图 5-3 中的两块平板，在外力 p_0 推动下，使两块平行板慢慢接近。达到一定距离后，由于有斥力位能存在，两板就处于平衡而不动。在两板中间的单位体积溶液内所有力的总和应该是零。这里有两种力：静电斥力和外加压力。如达到平衡时两板之间距离为 $2d$，那么在单位体积内 x 方向外加压力为

$$F_x = \frac{dp}{dx}$$

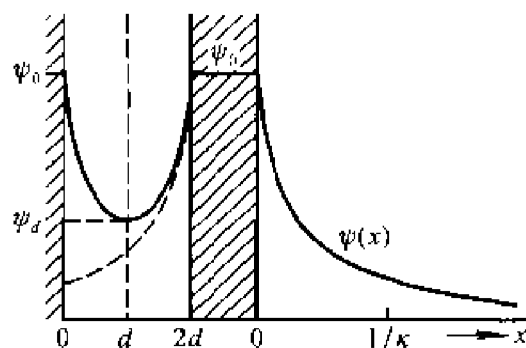


图 5-3　平行板间电位曲线分布图

式中，p 为单位面积上的力。而单位体积内静电斥力为

$$F_e = \rho \frac{d\psi}{dx}$$

在两平行板之间任何一点平衡时均应遵循：

$$\frac{dp}{dx} + \rho \frac{d\psi}{dx} = 0 \tag{5-6a}$$

从式(4-46)得

$$\frac{dp}{dx}-\varepsilon\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d\psi}{dx}=0 \qquad (5-6b)$$

因为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d\psi}{dx}=\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

代入式(5-6b),积分后得

$$p-\frac{\varepsilon}{2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\text{常数}$$

此式表示在两平行板之间,溶液中任意一点都不存在压力和电场这两种影响,而且它们之差是常数。从图 5-3 中表明,两平行板中间位置是 $x=d$,在这一点上 ψ_d 最低,故 $|d\psi/dx|_{x=d}=0$,将此关系式代入式(5-6b),得到 $p_d=$常数。所以在两平行板间任何位置上,压力与静电压力之差总是为 p_d。由式(5-6a)得

$$dp=-\rho d\psi \qquad (5-6c)$$

若只有一种电解质,而且是 $z:z$ 型,将式(4-50)代入式(5-6c),则得

$$dp=-zen_0\left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right)-\exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right]d\psi \qquad (5-7a)$$

已知:$\psi=0$ 时　$p=p_0$,$\psi=\psi_d$ 时　$p=p_d$

则积分式(5-7a),得

$$P_R=p_d-p_0=2kTn_0\left[\cosh\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right)-1\right] \qquad (5-7b)$$

式中,P_R 代表在 $x=d$ 处的剩余压力,即表示在单位面积上使平行板分离的力。因为在电位不高的情况下,ψ_d 可以看作两平行板电位的叠加,由式(4-62)得

$$\psi_d=\psi_1+\psi_2=2\left(\frac{4kT}{ze}\right)\gamma\exp(-\kappa d) \qquad (5-7c)$$

因为是低电位,所以 $\frac{ze\psi_d}{kT}\ll 1$,将 $\cosh\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right)$ 项按级数展开,并取其第一项及第二项,由式(5-7b)得

$$P_R=n_0kT\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right)^2$$

将式(5-7c)代入上式得

$$P_R=n_0kT[8\gamma\exp(-\kappa d)]^2=64n_0kT\gamma^2\exp(-2\kappa d) \qquad (5-8a)$$

在讨论粒子之间相互吸引与排斥时,是用位能来表示的,令 V_R 为单位面积上斥

力位能，则

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{R}} = -P_{\mathrm{R}}\mathrm{d}(2d) \tag{5-8b}$$

式中，负号表示位能随距离增加而减少。将式(5-8a)代入式(5-8b)得

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{R}} = -64n_0kT\gamma^2\exp(-2\kappa d)\mathrm{d}(2d) \tag{5-8}$$

当 $d=\infty$ 时，$V_{\mathrm{R}}=0$，积分式(5-8)可得式(5-4)。

(2) 球形粒子间的斥力位能　溶胶粒子大多是球形的，若两个球形粒子面之间距离为 H，半径为 a，即图 5-4 所示，由式(5-4)得

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{R}} = \frac{64\pi a n_0 kT\gamma^2}{\kappa}\exp(-\kappa H)\mathrm{d}H \tag{5-9}$$

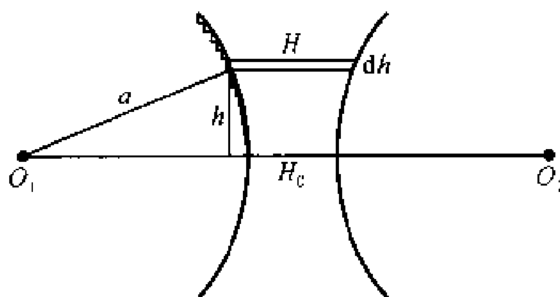


图 5-4　两个球之间的斥力用拟平板形处理

将右边 H 项从 H_0 积分到无穷，H_0 是两球面间最短距离，因为是指数性质，上限取无穷不会引起很大误差。积分式(5-9)得

$$V_{\mathrm{R}} = \frac{64\pi a n_0 kT\gamma^2}{\kappa^2}\exp(-\kappa H_0) \tag{5-10}$$

如果是低电位，式(5-10)可进一步简化，从式(4-56)得

$$\gamma = \frac{ze\psi_0}{4kT}$$

故

$$V_{\mathrm{R}} \approx \frac{1}{2}\varepsilon a\psi_0^2\exp(-\kappa H_0) \tag{5-11}$$

这表明两球形粒子之间的相斥位能随 ψ_0 和 a 的增加而升高，随 H_0 的增加以指数形式减少。

若有两个球彼此靠近，球面之间最短距离是 H_0，两个球心距离 $O_1O_2=C$。若将球切成无数个平行的圆片，圆心都在球心线 O_1O_2 上，每个圆相当于一个环，每个环半径为 h，两个相邻环的距离为 $\mathrm{d}H$，其半径相差为 $\mathrm{d}h$。已知两球的半径都是 a，如果两球相应的第 i 个环相距为 H_i，则遵循以下关系式：

$$\frac{H_i-H_0}{2}=a-(a^2-h^2)^{1/2} \tag{5-11a}$$

式中，a 是常数，将上式微分得

$$a\left(1-\frac{h^2}{a^2}\right)^{1/2}\mathrm{d}H=2h\,\mathrm{d}h \tag{5-11b}$$

每个环面积为 $2\pi h\mathrm{d}h$，所以第 i 个环的相互排斥位能的增量为

$$\mathrm{d}V_R=2\pi hV_i\mathrm{d}h=\pi a\left(1-\frac{h^2}{a^2}\right)^{1/2}V_i\mathrm{d}H \tag{5-11c}$$

将式(5-4)代入得

$$\mathrm{d}V_R=\pi a\left(1-\frac{h^2}{a^2}\right)^{1/2}\frac{64n_0kT\gamma^2}{\kappa}\exp(-\kappa H)\mathrm{d}H \tag{5-11d}$$

假定 $h/a\ll1$，则得式(5-9)。

3. 胶体粒子之间的位能曲线

溶胶粒子之间的位能为吸引位能与相斥位能之和，若令位能为 V，则

$$V=V_A+V_R \tag{5-12}$$

如果所有胶体粒子均为球形，就可以将式(5-1)和式(5-10)直接代入式(5-12)，然后以 V 对 H 作图，得图 5-5。如图所示，V_A 只在很短的距离内起作用，V_R 的作用则稍远些。当 $H\to0$ 时，$V_A\to\infty$，吸引力随着粒子的接近而迅速增加。V_R 随着距离的接近而升高，它的增加接近一个常数。而粒子间距离较远时，V_A 和 V_R 均为零。当粒子逐渐接近

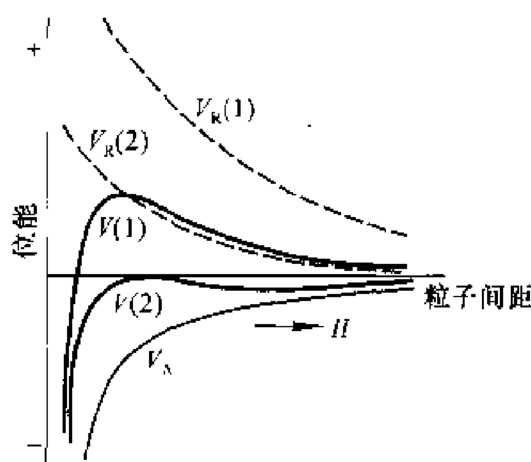


图 5-5　相互吸引位能曲线 $V(1)$ 和 $V(2)$ 是相互吸引的位能 V_A 和相斥位能 $V_{R(1)}$ 和 $V_{R(2)}$ 之和

时，首先起作用的是相斥位能，即有一定排斥力；如果粒子能克服 V_R 并作进一步靠拢，直到某一距离时，V_A 才能起作用。随后粒子愈接近，V_A 的影响越显著。所以用 V 和 H 作图所得到曲线称为位能曲线，曲线形状决定于 V_A 和 V_R 的相对大小。$V(1)$是斥力大于吸力的位能曲线，能够使胶体粒子保持稳定，$V(2)$表示在任何距离下斥力都不能克服粒子之间的引力，因此会相互聚集，最终产生沉淀。

在曲线 $V(1)$上有一最高点，叫斥力势垒，只有粒子的动能超过这一点时才能聚沉，所以势垒的高低往往标志着溶胶稳定性的大小。曲线 $V(2)$上没有势垒，这表明在任何情况下，粒子都将产生聚沉。有时势垒远高于粒子热运动的动能，粒子的碰撞动能不能越过此势垒，因而阻止了粒子的聚沉。

有时位能曲线的势垒并不很高，而且还有两个最低位能穴，其中较低的那个叫第一最低位能，另一个叫第二最低位能，此处用图 5－6 表示。产生两个位能穴是粒子之间的斥力和引力的净结果。若粒子的动能较大，能跃过势垒，进入第一最低位能点，则体系产生聚沉。有时粒子动能小于势垒，经过碰撞，粒子落入第二最低位能点，这时胶体粒子仍然是稳

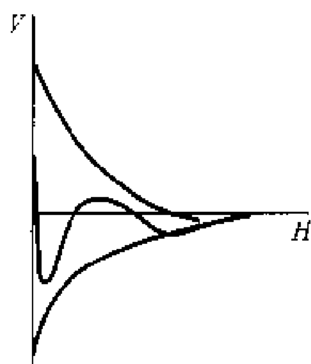


图 5－6　具有两个最低位能穴的位能曲线

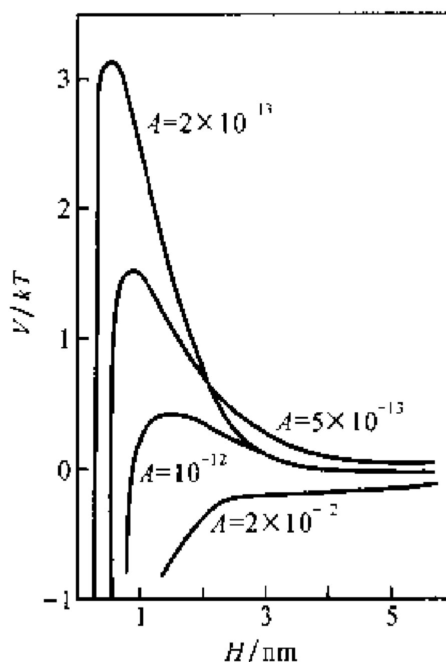


图 5－7　不同 A 的位能曲线

($\kappa = 10^7 cm^{-1}$；$\phi_0 = 103mV$；$T = 25℃$；面积为 $4nm^2$)

定的。因为粒子之间相距仍较远，相互吸引的力并不强。外界条件稍有变化，胶体粒子又会相互分离，所以在温度等影响下，粒子仍具有扩散等动力性质。

在第一最低位能点的粒子所形成的沉淀往往是紧密而稳定。由第二最低位能点的粒子，所形成的体系，结构是疏松的，而且是不牢固、不稳定的，外界稍有扰动，结构就破坏。所以它具有一些特殊的性质，例如：触变性、切稀现象等。这些性质还将对某些气溶胶、乳状液的稳定起着十分重要的作用。

决定位能曲线的形状，有三个方面。

(1) A 的影响　这里指的是有效 Hamaker 常数 A_{212}，是由分散相和分散介质的化学性质所决定的。当分散相很少时，溶剂对分散相的作用可以忽略不计。图 5－7 表示当 κ 和 ψ_0 保持不变时，不同的 A_{212} 对位能曲线的影响，它表示势垒高度随 A 的增加而减少。

(2) ψ_0 的影响　从式(5－11)可知，ψ_0 对两个颗粒间的相斥位能起着十分重要的作用，图 5－8 就表示这种关系。在 A 和 κ 相同情况下，ψ_0 对相互间位能曲线的影响。它表示，曲线上势垒高度随 ψ_0 的增加而升高。通常用 ζ 电位作为讨论胶体稳定性的依据，因为 ζ 电位是通过电动现象，测得溶胶电性质的唯一数据。因此这里用 ζ 电位来讨论似乎不够严格，因为溶胶粒子的滑动面随实验条件而变，所以 ζ 电位不是一个定值。

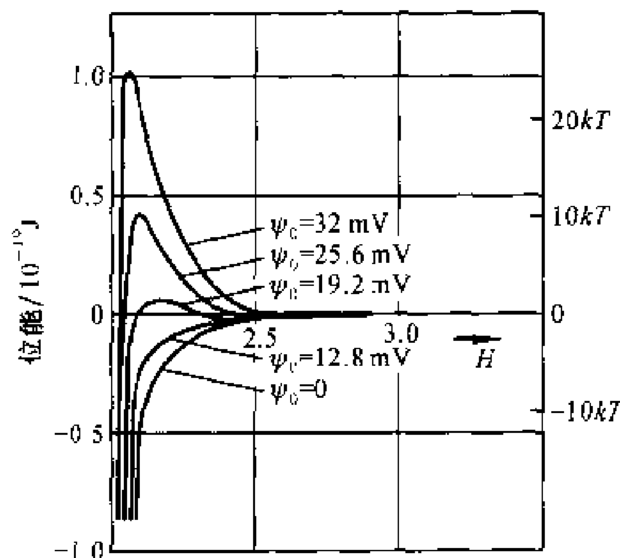


图 5－8　表面电位 ψ_0 对两球形粒子间位能的影响

($a=10^{-7}$ m; $T=298$ K; $A=10^{-19}$ J; $s=R/a$; $\kappa=10^{8}$ m^{-1})[2]

(3) 电解质浓度的影响　图 5－9 是表示在 ψ_0 和 A 固定不变时，不同 κ 值对位能曲线形状的影响，它表明 κ 值越小，则势垒愈高，体系也就愈稳定。

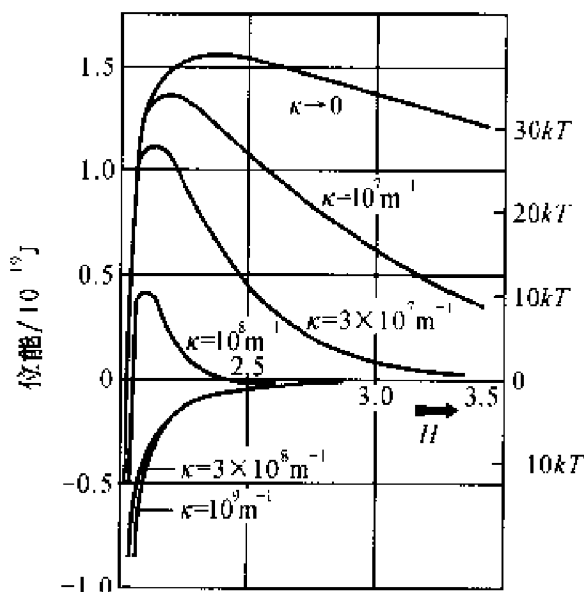


图 5－9　不同电解质浓度 κ 对两球形粒子间位能的影响

($a=10^{-7}$m; $T=298$K; $A=10^{-19}$J; $s=R/a$; $\psi_0=25.6$mV)[2]

κ 应包括两项变数，即电解质的浓度及其离子价数，关于价数影响将在下面讨论。在图 5－9 中表明，若为 1∶1 型电解质，当浓度小于 10^{-3} mol·L^{-1}时都有势垒。在 $10^{-2}\sim10^{-3}\text{mol·L}^{-1}$间势垒消失，这就是溶胶的 1∶1 型电解质聚沉浓度。

4. Schulze－Hardy 规则的定量说明

用电解质的临界聚沉浓度来衡量溶胶的稳定性不仅是最简单易行的方法，还具有定量的意义。但是电解质的临界聚沉浓度与下列因素有关：加入电解质的方式、等待聚沉时间、溶胶本身固有的特性，表面电位，常数 A 的数值以及离子价数等。所以要用临界聚沉浓度来说明溶胶稳定性(见表 5－1)或比较各电解质的聚沉能力，上述各种条件要尽可能接近。

在溶胶的位能曲线中，势垒是决定溶胶稳定的一种标志，当势垒高度为零时，溶胶将变为不稳定状态，但是 κ(即电解质浓度的影响)是决定势垒的重要因素。在图中要找出一点在电解质影响下势垒刚刚是零的势能

曲线，它的最高点可写成：

$$\mathrm{d}V/\mathrm{d}H = 0$$

$$V = 0$$

要对势垒为零时的条件进行分析，为此将式(5－1)和式(5－10)代入式(5－12)得

$$V = \frac{64\pi n_0 kT\gamma^2 a}{\kappa^2}\exp(-\kappa H) - \frac{A}{12}\cdot\frac{a}{H} = 0 \qquad (5-13\text{a})$$

对式(5－13a)微分得

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}H} = -\kappa V_{\mathrm{R}} - \frac{V_{\mathrm{A}}}{H} = 0 \qquad (5-13\text{b})$$

将 κ 代入(5－13a)式，并将各常数项合并得

$$\frac{B\varepsilon k^2 T^2 a\gamma^2}{z^2}\exp(-\kappa H) - \frac{A}{12}\cdot\frac{a}{H} = 0 \qquad (5-13)$$

式中，B 为常数，z 为离子价数。若令 $\kappa H = 1$，则

$$\frac{B\varepsilon k^2 T^2 a\gamma^2}{z^2}\exp(-1) = \frac{Aa\kappa}{12}$$

$$\kappa = \frac{4.415B\varepsilon k^2 T^2\gamma^2}{Az^2}$$

再将 κ 代入式(4－55)：

$$c = \frac{9.75B^2\varepsilon^3 k^5 T^5\gamma^4}{e^2 N_{\mathrm{A}} A^2 z^6} \qquad (5-14)$$

式中，c 是在 $V = 0$ 时的聚沉浓度，式(5－14)是 D L V O 理论的一种表示方式。若以水为介质，在一定温度下，式(5－14)改写为

$$c = 常数 \times \frac{\gamma^4}{A^2 z^6} \qquad (5-15)$$

对某一种溶胶而言，γ 和 A 都是固定的，所以聚沉浓度 c 仅与离子价数 z 有关。如果用三种不同价数的电解质，与溶胶的异性离子价数分别为一价，二价和三价。用此来聚沉同一种胶体，那么三者聚沉浓度之比为 $\left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$，即 100:1.6:0.3。这个比例数与从实验所得到的

(见表 5－1)完全相符,这就证实了 D L V O 理论的正确性。

5.3 快速聚沉动力学[2]

测定溶胶聚沉速度是研究溶胶稳定性的方法之一。产生聚沉作用的内在决定因素是溶胶粒子布朗运动及粒子间的相互作用。如果溶液中电解质浓度较高,以致粒子间的相互斥力可以忽略,每次碰撞都是有效的,聚沉速率直接与碰撞频率有关。假设粒子是球形的,并在粒子周围有引力场存在。当第二个粒子进入引力场时,两个粒子就凝聚在一起。由于碰撞是不会再分开的不可逆过程,因此每次碰撞都可能造成永久性接触,这种聚沉称之为快速聚沉。粒子的碰撞是由粒子布朗运动产生的,所以这时聚沉速率则取决于粒子布朗运动。

假定开始时溶胶粒子大小相同,单位体积内粒子数为 n_0,在某一时间,粒子间斥力突然消失,这种消失可以由于加入电解质引起,也可由其他因素引起,斥力一旦消失,聚沉就立即开始。若考察一个粒子并以它为中心,那么在 r 为半径的球面上其他粒子与它碰撞概率,可以用 Fick 第一定律来表示,即

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=DS\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r} \qquad (5-16)$$

式中,S 是球的表面积,即 $S=4\pi r^2$,D 是扩散系数,令 J 为单位时间内穿过球面粒子数,即

$$J=\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$$

所以

$$J=-4\pi r^2 D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r} \qquad (5-17)$$

假设在某一状态下,$r=\infty$处,$n=n_0$,积分式(5－17)得

$$N=N_0-\frac{J}{D}\frac{1}{4\pi r}$$

若粒于半径为 a,在 $2a$ 处,$n=0$,令 $R=2a$,故

$$J = -4\pi RDn_0 = -8\pi Dan_0 \tag{5-18}$$

因为中心粒子也有布朗运动，所以上述扩散系数实质上描述了两个粒子的相对运动，如果粒子间的相互作用可以忽略，彼此是独立的，两个粒子大小不同的扩散系数应当是[1]

$$D_{12} = D_1 + D_2$$

如果两个粒子大小相等，则

$$D_{11} = D_1 + D_1 = 2D_1$$

所以，具有比较普遍意义的表示如下：

$$\begin{aligned} J' &= -4\pi RD_{11}n_0 = -8\pi D_{11}an_0 \\ &= -16\pi D_1 an_0 \end{aligned} \tag{5-18a}$$

此式仅描述某单一粒子为中心的情形，实际上单位体积内所有粒子的概率是等同的，故单位时间、单位体积内扩散碰撞次数为

$$\frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}t} = (-16\pi D_1 n_0)n_0 = -16\pi D_1 n_0^2 \tag{5-18b}$$

Smoluchowski 从动力学出发，假设任何两个粒子的碰撞，都作为两分子反应。如果原始粒子数为 n_0，按动力学公式：

$$\frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}t} = -k_0 n_0^2$$

将此式与式(5-18a)和式(5-18b)比较得

$$k_0 = 8\pi D_1 R = 16\pi aD_1 \tag{5-18c}$$

事实上，实际体系比较复杂，各种大小的粒子都有，粒子数目随时间不断在变动，如果假设开始时粒子（即碰撞前的粒子叫初级粒子）数为

---

① 根据式(4-1)，扩散系数在一个方向上的移动，可表示为：$D = \overline{x^2}/2t$，因为两种粒子大小不同，位移分别为 x_1 和 x_2，故相对位移应为 $x = x_1 - x_2$，则相对扩散系数为

$$D_{12} = \frac{\overline{(x_1 - x_2)^2}}{2t} = \frac{\overline{x_1^2}}{2t} - \frac{2\,\overline{x_1}\,\overline{x_2}}{2t} + \frac{\overline{x_2^2}}{2t}$$

因为出现正方向位移和出现反方向位移的概率相等，故 $\overline{x_1}$ 和 $\overline{x_2}$ 等于零，因此

$$D_{12} = \frac{\overline{x_1^2}}{2t} + \frac{\overline{x_2^2}}{2t} = D_1 + D_2$$

n_0,经过一段时间后,粒子数变为 n。因为两个初级粒子碰撞生成二级粒子,一个一级粒子与一个二级粒子碰撞可以生成三级粒子,如此类推,共有 i 种,i 级粒子。所以总粒子数 n 应包括一级粒子数 n_1,二级粒子数 n_2,…,i 级粒子数 n_i,…。

如果只考虑一级粒子,它在溶液中消失速率为

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_1 n_1^2 = -4\pi RD_{11} n_1^2 \tag{5-19a}$$

因为都是一级粒子,故 $D_{11}=2D_1$,所以

$$\frac{dn_1}{dt} = -8\pi RD_1 n_1^2 \tag{5-19b}$$

积分后得

$$n_1 = \frac{n_0}{1+8\pi RD_1 n_0 t} = \frac{n_0}{1+(2t/\tau)} \tag{5-19c}$$

式中,

$$\tau = \frac{1}{4\pi RDn_0} \tag{5-19d}$$

τ 称聚沉时间,已知 $D=kT/6\pi\eta a$,将此代入(5-19d),则

$$\tau = 3\eta/4kTn_0 \tag{5-19e}$$

在室温下($T=298$K),如以水为介质 $\eta=0.01$,则聚沉时间 $\tau\approx2\times10^{11}/n_0$。如取每立方厘米粒子数为 10^{11},则 $\tau\approx2$s。大多数溶胶的浓度为 10^{14}粒子·cm^{-3}。所以 $\tau\approx1/500$s,显然聚沉时间太短促了,只有用特殊方法才能测定聚沉速率。

实际上式(5-19a)并不代表一级粒子聚沉的真实过程。因为在一定时间以后,一级粒子及多级粒子都已形成,所生成的一级粒子不仅可以与一级粒子 n_1 相碰撞,还可以和其他各级粒子 n_k 相碰。从式(5-18)得 i 级和 j 级粒子间的碰撞频率为

$$b_{ij} = 4\pi D_{ij} R_{ij} n_i n_j \tag{5-20}$$

式中,b_{ij}表示 i 级粒子与 j 级粒子在每秒钟内相互碰撞数,其中 n_i 为每单位体积内的 i 级粒子数,n_j 为 j 级粒子数。D_{ij}为 i 级粒子和 j 级粒子扩散系数之和,R_{ij}是两者半径之和。若令 k 级粒子是由 i 级粒子和 j 级粒子相碰而成,即 $i+j=k$。但也可以由任何其他粒子与 k 级粒子相碰而

消失，所以 k 级粒子生成速率为

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=k-i}^{1}4\pi D_{ij}R_{ij}n_in_j - n_k\sum_{i=1}^{\infty}4\pi D_{ik}R_{ij}n_i \tag{5-21a}$$

式(5－21a)右边第一项的系数是 1/2，表明 i 级粒子与 j 级粒子相碰，和 j 级粒子与 i 级粒子相碰是一样的，但是二者均在相加项内出现，故用 1/2。式(5－21a)的第二项表示 k 级粒子的消失速率，第一项表示 k 级粒子的形成速率。因为

$$D_{ij}R_{ij}=4a_1D_1=2RD_1\text{①}$$

所以式(5－21a)变成为

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t}=4\pi D_1R\left(\sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=k-i}^{1}n_in_j-2n_k\sum_{i=1}^{\infty}n_i\right) \tag{5-21b}$$

如果考虑全部粒子的变化，则

$$\frac{\mathrm{d}\left(\sum_{k=1}^{\infty}n_k\right)}{\mathrm{d}t}=4\pi D_1R\left(\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}n_in_j-2\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}n_in_k\right)$$

$$=4\pi D_1R\left(-\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}n_in_j\right)$$

$$=-4\pi D_1R\left(\sum_{k=1}^{\infty}n_k\right)^2 \tag{5-21c}$$

积分式(5－21c)得

---

① 式中 $D_{ij}=D_i+D_j$，而 $R_{ij}=a_i+a_j$，a_i 和 a_j 分别为 i 级和 j 级粒子的半径，从式(4－6)得 $D=kT/6\pi\eta a$，在一定条件下，Da＝常数，所以

$$D_1a_1=a_iD_i=a_jD_j$$

故

$$R_{ij}D_{ij}=(D_i+D_j)(a_i+a_j)=D_1a_1\left(2+\frac{a_i}{a_j}+\frac{a_j}{a_i}\right)$$

因为粒子半径相差不大，所以

$$a_i/a_j+a_j/a_i=2$$

因此

$$R_{ij}D_{ij}=4a_1D_1=2RD_1$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = \frac{n_0}{1+4\pi R D_1 n_0 t} = \frac{n_0}{1+(t/\tau)} \tag{5-22}$$

$\sum_{k=1}^{\infty} n_k$ 代表总的粒子，它随时间增长而逐渐减少，如图 5－10 中曲线所示。根据式(5－21b)、式(5－21c)及式(5－22)可以计算出各级粒子数目随时间变化的关系式。

要求出一级粒子的数目与时间的关系时，由式(5－21b)得

$$\frac{dn_1}{dt} = -2\times 4\pi D_1 R_1 n_1\left(\sum_{k=1}^{\infty} n_k\right) \tag{5-23a}$$

在 $t=0$ 时的粒子数为 n_0，经过 t 时间后，溶液中有 n_1 个粒子，积分式(5－23a)得

$$n_1 = \frac{n_0}{[1+(t/\tau)]^2} \tag{5-23b}$$

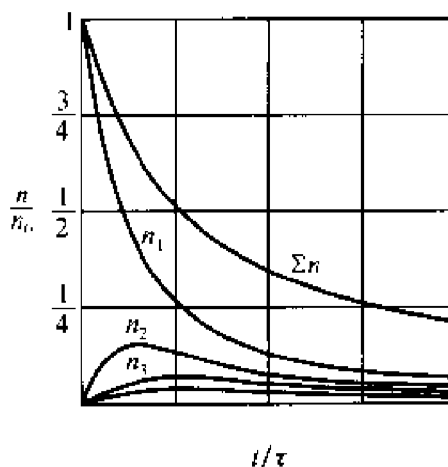


图 5－10　凝结时粒子数变化

如求二级粒子数目，则式(5－21b)变为

$$\frac{dn_2}{dt} = 4\pi DR\left(\sum^{i-1}\sum^{j=1} n_i n_j\right) - 4\pi DR\left(2n_2\sum_{i=1}^{\infty} n_i\right)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = 4\pi DR n_1^2 - 4\pi DR\cdot 2n_2\left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i\right) \tag{5-24a}$$

将式(5－22)及式(5－23b)代入式(5－24a)得

$$\frac{dn_2}{dt} + 4\pi DR\cdot 2n_2\left(\frac{n_0}{1+(t/\tau)}\right) = 4\pi DR\frac{n_0^2}{[1+(t/\tau)]^4}$$

解此微分方程式得

$$n_2 = \frac{n_0(t/\tau)}{[1+(t/\tau)]^3} \tag{5-24b}$$

用同样的方法可以求得各种粒子级数的关系式：

$$n_3 = \frac{n_0(t/\tau)^2}{[1+(t/\tau)]^4}$$

$$\vdots$$

$$n_k = \frac{n_0 (t/\tau)^{k-1}}{[1+(t/\tau)]^{k+1}}$$

画出快速聚沉时各级粒子数与时间的曲线，如图 5 - 10 所示。

Smoluchowski 对于快速聚沉的数学处理，综合起来有如下规定：①粒子的聚沉过程是以双分子反应的方式进行。②聚沉时间 τ 与粒子浓度 n_0 成反比。③快速聚沉与电解质浓度无关。因为快速聚沉粒子间所有斥力都予忽略。④较快的聚沉也可以说成是粒子间的远距离吸引力，但粒子要真正相互接触才有聚沉作用，所以上述各种处理方式及聚沉时间的表示，都是合理的。

表 5 - 2　快速聚沉的实例[2]

（Ⅰ）金溶胶（a = 0.512 nm）

时　　间/s	金溶胶粒子数 $\times 10^{-8}$		聚沉时间 τ/s
	观　　察	计算（τ = 79）	
0	20.20	20.20	—
30	14.70	14.40	80
60	10.80	11.19	69
120	8.25	7.74	83
240	4.89	4.78	76
480	3.03	2.71	85
			平均 79

（Ⅱ）高岭土悬浮体

时间/s	土的粒子数 $\times 10^{-8}$		聚沉时间 τ/s
	观　　察	计算（τ = 330）	
0	5.0	5.0	—
105	3.90	3.80	372
180	3.18	3.23	314
255	2.92	2.82	358
335	2.52	2.46	335
420	2.00	2.20	280
510	1.92	1.96	318
600	1.75	1.77	323
1020	1.54	1.22	(452)
2340	1.15	0.62	(699)

为验证 Smoluchowski 的处理是否正确。对一定浓度的金溶胶，利用超显微镜（或光散射仪）测定一定时间内的粒子数目和聚沉时间，结果如表 5－2（Ⅰ）所示，它表明从理论计算得到粒子数目，与直接目测得到粒子数目十分相近。比较粗的高岭土悬浮体的粒子数目也是吻合的，如表 5－2（Ⅱ）所示。而且聚沉时间 τ 接近于常数，这表明实验结果与上述聚沉机理设想相符。

5.4　缓慢聚沉动力学[6]

与电解质的浓度和性质有关的聚沉称为缓慢聚沉，因为在不含电解质或电解质浓度很低的溶胶内，溶胶粒子间有排斥力，足以阻止粒子间自动聚集。这种斥力是由溶胶周围的离子氛引起的，而且 ζ 电位将决定排斥力的大小。以相斥势垒高低来代表 ζ 电位，只有动能大于势垒的粒子才能越过势垒，产生相互聚集，所以对描述快速聚沉的式（5－17a）应加以修正：[7]

$$J = -(4\pi r^2) D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r} + \text{阻力因子} \tag{5-25a}$$

阻力因子是指阻止粒子穿过半径为 r 的球面的因素，若相斥位能为 V_R，则斥力等于 $\mathrm{d}V_R/\mathrm{d}r$，斥力除以阻力系数即等于运动速度，所以 $\left(\frac{\mathrm{d}V_R}{\mathrm{d}r}\cdot\frac{1}{f}\right)$ 代表某粒子撞在某粒子周围的势垒上所产生的方向相反的弹性碰撞速度，若距离中心离子为 r 处的粒子浓度为 n。因为是一球面 $4\pi r^2$，所以阻力因子为 $\left(\frac{4\pi r^2 n}{f}\cdot\frac{\mathrm{d}V_R}{\mathrm{d}r}\right)$。阻力因子的物理意义是：与式（5－25）中第一项的相反方向粒子流，所以它们的符号相反。但是这里讨论的是以某个粒子为中心，$\mathrm{d}n/\mathrm{d}r$ 是正值，$\mathrm{d}V_R/\mathrm{d}r$ 是负值，因此不同符号正好相消，所以式（5－25a）为

$$J = -4\pi r^2 \left(D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\tau} + \frac{n}{f}\cdot\frac{\mathrm{d}V_R}{\mathrm{d}r} \right) \tag{5-25b}$$

假设粒子是球形的，将式（4－7）代入得

$$J = -4\pi r^2 \left(D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r} + \frac{nD}{kT}\cdot\frac{\mathrm{d}V_R}{\mathrm{d}r} \right) \tag{5-26}$$

若中心粒子也在运动，就要将 D 改成 $2D$，上式就变成：

$$J' = -8\pi r^2 D\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r} + \frac{n}{kT}\frac{\mathrm{d}V_R}{\mathrm{d}r}\right) \tag{5-27}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r} + \frac{n}{kT}\frac{\mathrm{d}V_R}{\mathrm{d}r} = -\frac{J'}{8\pi r^2 D}$$

解此微分方程式得

$$n\exp\left(\frac{V_R}{kT}\right) = -\int \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\frac{J'}{8\pi r^2 D}\mathrm{d}r + 常数 \tag{5-28}$$

当 $r=\infty$ 时，$n=n_0$，$V_R=0$，由式(5－28)可求得

$$n_0 = -\left[\int \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\frac{J'}{8\pi r^2 D}\mathrm{d}r\right]_{r=\infty} + 常数 \tag{5-28a}$$

当 $r=2a$ 时，$n=0$，同样可得

$$0 = -\left[\int \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\frac{J'}{8\pi r^2 D}\mathrm{d}r\right]_{r=0} + 常数 \tag{5-28b}$$

将式(5－28a)代入式(5－28b)得

$$n_0 = -\frac{J'}{8\pi r^2 D}\int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\mathrm{d}r \tag{5-29}$$

这里的粒子消失仍用双分子反应的动力学方法处理。两粒子相接触的最短距离为 $2a$，所以 V_R 最低处不应为 $-\infty$。在这里的粒子消失速率应等于 $J'n_0$，由式(5－29)得

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = J'n_0 = \frac{-8\pi D n_0^2}{\int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right)\cdot r^{-2}\mathrm{d}r} = -k_s n_0^2 \tag{5-30}$$

式中，

$$k_s = \frac{8\pi D}{\int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V_R}{kT}\right) r^{-2}\mathrm{d}r} \tag{5-31}$$

k_s称为缓慢聚沉的速率常数。令 k_r 为快速聚沉的速率常数，从式(5－18c)得

$$k_r = 8\pi D_1 R = 16\pi D_1 a$$

两者之间关系为

$$k_r = k_s W \tag{5-32}$$

式中，W 称为稳定率(stability ratio)，[8] 它具有势垒的物理意义。用位能 V 来代表相斥位能 V_R 更恰当，所以从式(5－31)得

$$W = 2a\int_{2a}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{kT}\right) r^{-2} \mathrm{d}r \tag{5-33}$$

W 是一个很重要的函数，它代表溶胶体系稳定性能。当 $W=1$ 时，从式(5－32)知，缓慢聚沉就是快速聚沉。而 V 是电解质浓度的函数，利用溶胶的电性质及 DLVO 理论，作某些近似处理后，即得

$$\lg W = -K_1 \lg c + K_2 \tag{5-34}$$

式中，c 是电解质浓度($\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$)。对于某种溶胶体系，在一定温度下，$K_1$ 和 K_2 是常数。若介质是水，在 25℃ 时的常数为

$$K_1 - 2.06 \times 10^9 (a\gamma^2 / z^2) \tag{5-35}$$

W 的物理意义比较明确，是快速聚沉与缓慢聚沉之比，也是代表相互排斥的位能函数。

式(5－34)的推导比较复杂，作某些近似处理。[9] 若 V_m 代表位能最高点的势垒，产生缓慢聚沉的粒子动能应稍大于 V_m。粒子为球形，两粒子间的球面距为 H，故 $r=2a+H$，令 $u=H/a$，在式(5－33)中代入 u，得：

$$W = 2\int_0^{\infty} \exp(V/kT) \frac{\mathrm{d}u}{(u+2)^2} \tag{5-36}$$

两粒子间的最短距离是在势垒附近，球面间最短距离为 H_0，令 $u_m = H_0/a$，因为 u 是 V 的函数，可用 Taylor 级数展开，即

$$V = V_m + \frac{V'_m}{1!}(\Delta u) + \frac{V''_m}{2!}(\Delta u)^2 + \cdots$$

因为在势垒这一点上，$V'_m = 0$，同时 $u - u_m = \Delta u$，$\Delta u \ll 1$，所以上述级数只取三项已够，代入式(5－36)得

$$W=\frac{2\exp(V_m/kT)}{(u_m+2)^2}\int_{-u_m}^{\infty}\exp\left[\frac{V'_m(\Delta u)^2}{2kT}\right]\mathrm{d}u$$

令 $P=(-V'_m/2kT)^{1/2}$

$$W=\frac{2\exp(V_m/kT)}{(u_m+2)^2}\int_{-u_m}^{\infty}\exp[-P^2(\Delta u)^2]\mathrm{d}(\Delta u)$$

由势能曲线来看,积分的下限取 $-\infty$ 与 $-u_m$ 无区别,所以上式变成:

$$W=\frac{2\exp(V_m/kT)}{(u_m+2)^2}\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-P^2(\Delta u)^2]\mathrm{d}(P\Delta u)$$

$$=\frac{2\exp(V_m/kT)\sqrt{\pi}}{P(u_m+2)^2} \tag{5-37a}$$

溶胶之间斥力势垒与电解质浓度 c 有关,某溶胶在一定温度下,由式(5-13a)得

$$V=K\exp(-\kappa H)-\frac{A}{12}\frac{a}{H}$$

令 $\tau=\kappa a$, $u=H/a$,则

$$V=K\exp(-\tau u)-\frac{A}{12u}$$

在势垒 V_m 这点的距离为 u_m,所以上式可表示为

$$V_m=K\exp(-\tau u_m)-\frac{A}{12u_m} \tag{5-37b}$$

在势垒上,$V'_m=0$,上式为

$$V'_m=K\tau\exp(-\tau u_m)+\frac{A}{12u_m^2}=0 \tag{5-37c}$$

将上式代入(5-37b)式得

$$V_m=\frac{A}{12u_m}\left(\frac{1}{\tau u_m}-1\right) \tag{5-37d}$$

将(5-37c)式微分得

$$\frac{\mathrm{d}u_m}{\mathrm{d}\tau}=-\frac{u_m(1-\tau u_m)}{\tau(2-\tau u_m)}$$

在 $\tau u_m=1$ 时,上式为零。只有当 $V_m=0$ 时,才能进行聚沉,所以要(5-37d)式满足此条件,令 $\tau u_m\approx 1$,于是

$$\frac{1}{\tau u_m}-1=-\ln(\tau u_m)$$

因此式(5-37d)改写为

$$V_m = -\frac{A}{12u_m}\ln(\tau u_m) \qquad (5-37c)$$

将式(5-37a)两边取对数：

$$\lg W = \frac{V_m}{kT} + \lg 2\sqrt{\pi} - \lg P(u_m + 2)^2$$

再对 V_m 作两次微分，代入 P，将式(5-37c)及 P 代入上式，因为 $\tau = \kappa a$，将式(4-54)的 κ 也代入得

$$\lg W = -\left(\frac{A}{24u_m kT}\right)\lg c - \left(\frac{A}{24u_m kT}\right)\lg\left(\frac{2n_0 z^2 e^2 a^2}{\epsilon kT}\right) + \left(\frac{3}{2} - \frac{A}{12u_m kT}\right)\lg u_m$$
$$+ \frac{1}{2}\lg\frac{96\pi kT}{A} - \frac{1}{2}\lg(2 - \tau u_m)(u_m + 2)^4 \qquad (5-38)$$

式中，c 是电解质浓度，因为 u_m 和$(2-\tau u_m)$的变化与 c 的变化相比要小得多，所以式(5-38)内除第一项外，其他各项都可以近似地作常数处理。故得式(5-34)。

任何溶胶的聚沉都可以用双分子反应来处理，从式(5-18)得

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = kt \qquad (5-39)$$

n_0 是原始溶胶的粒子数，经过 t 时间后的粒子数是 n，只要随时记录粒子数 n，从式(5-39)就可以求得聚沉速率常数 k。

测定粒子数目的实验，可以用超显微镜方法，通过计数器或摄影的结果，就得粒子数目。如果溶胶是快速聚沉，速率常数 k 不随溶胶中电解质浓度 c 而改变，所以 $W=1$，即 $\lg W = 0$。如果是缓慢聚沉，粒子间存在着相互排斥的位能 V_R，所以聚沉常数 k 与电解质浓度 c 有关。不同浓度的电解质就有不同的速率常数。根据 W 的定义，及式(5-34)，就可得到不同浓度的 W，用 $\lg W$ 与 $\lg c$ 作图，如图 5-11 所示，其斜率为 K_1。图 5-11 是用已制备好的五种不同半径的均分散碘化银溶胶，用三种电解质在不同浓度下测得它们的聚沉速率。在 $\lg W = 0$ 的这一电解质浓度，称为临界聚沉浓度，表示从缓慢聚沉转向快速聚沉的转折浓度。总之，图 5-11 的实验结果说明了以下几个方面的事实。

(1) $\lg c$ 与 $\lg W$ 有很好的线性关系，这表明式(5-38)的推导和假设是符合实际的，对缓慢聚沉和快速聚沉的机理设想也是可信的。

(2) 在 $W=1$ 时的电解质浓度为临界聚沉浓度，实验表明它与阳离子的价数有关，对一价、二价、三价的阳离子，其临界聚沉浓度分别是：0.199 $mmol\cdot L^{-1}$、2.82×10^{-3} $mmol\cdot L^{-1}$、1.3×10^{-4} $mmol\cdot L^{-1}$。比例关系是 1428:20:1。这个比例系数与 Schulze－Hardy 规则的比例相符，

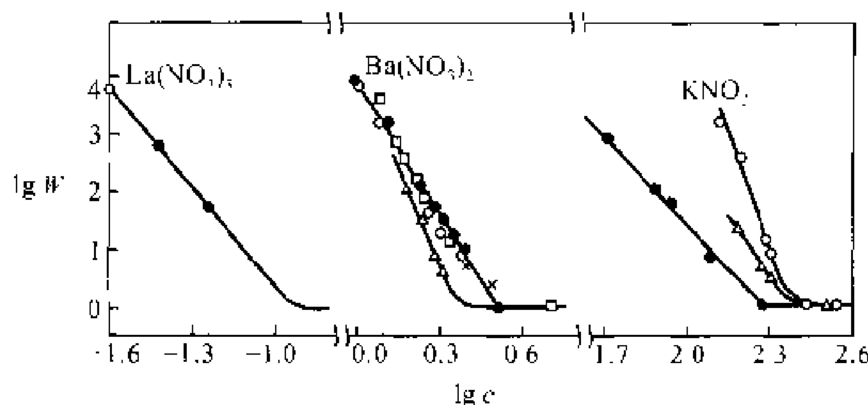


图 5-11 不同电解质对五种不同大小的碘化银溶胶的聚沉[7]

不同溶胶的平均半径长：•—52 nm；▲—65 nm；○—22.5 nm；△—158 nm；□—53 nm

这里也证实了 DLVO 理论的正确。

(3) 图 5-11 表明，缓慢聚沉均在 $\lg W<4$，即 $W<10^4$ 的情况下进行。通过计算，对于一般典型溶胶 $V_m\approx 15\ kT$，即势垒为 5 kT，因此要得到一个比较稳定的胶体，其粒子之间势垒至少为 15 kT，否则无法抵消粒子的热运动碰撞。

(4) 从图中所得的直线斜率 K_1，通过式(5-35)可计算得到代表溶胶性质的重要数据，从 γ_0 再计算得到的 ψ_0，是在 12～53 mV 之间，Hamaker 常数 A 是$(0.2\sim10)\times10^{-20}$J 之间，这些数值与用其他实验所得结果相比，略低一些。

大小不同的粒子溶胶的直线斜率 K_1 并不相同，因为在聚沉过程中溶胶粒子不可能以相同方式聚集、沉淀。而且溶胶粒子分布也十分复杂，存在着不同大小的聚集体，与理想模型总是存在着某些差异。

5.5 高分子化合物的絮凝作用[10]

早就发现，在溶胶或悬浮体内加入极少量的可溶性高分子化合物，可导致溶胶迅速沉淀，沉淀呈疏松的棉絮状，这类沉淀称为絮凝物，这种现象称为絮凝作用。能产生絮凝作用的高分子化合物称为絮凝剂。天然的高分子絮凝剂有明胶、淀粉和改性多醣等。20 世纪 50 年代以前对高分子化合物的絮凝作用认识是不清楚的，那时曾称为敏化作用，到了 60 年代以后，由于高分子溶液理论取得很大进展，人工合成的高分子絮凝剂大

量问世,才对高分子的絮凝作用有了初步认识。

高分子的絮凝作用与电解质的聚沉作用完全不同,由电解质所引起的聚沉过程比较缓慢,所得到的沉淀颗粒紧密、体积小,这是由于电解质压缩了溶胶粒子的扩散双电层所引起的。按现代观点看,高分子的絮凝作用是由于吸附了溶胶粒子以后,高分子化合物本身的链段旋转和运动,相当于本身的"痉挛"作用,将固体粒子聚集在一起而产生沉淀。因为高分子化合物在粒子间起着一种架桥的作用,所以称它为"桥联作用"。

DLVO理论对电解质的聚沉作用的描述比较完善。但是目前对桥联作用的机理只能作定性说明。可是,絮凝作用比聚沉作用有更大的实用价值。因为絮凝作用具有迅速、彻底、沉淀疏松、过滤快、絮凝剂用量少(有的体系中每升仅有几毫克)等优点,特别对于颗粒较大的悬浮体尤为有效。这对于污水处理、钻井泥浆、选择性选矿、以及化工生产流程的沉淀、过滤、洗涤等操作都有极重要的作用。

高分子化合物的絮凝作用有以下几个特点。[11]

(1) 起絮凝剂作用的高分子化合物一般要具有链状结构,凡是分子构型是交联的,或者支链结构的,其絮凝效果就差,甚至没有絮凝能力。

(2) 任何絮凝剂的加入量都有一最佳量,此时的絮凝效果最好,超过此值絮凝效果就下降,若超出很多,反而起了保护作用。如果用絮凝物的沉降速率表示絮凝效果,将沉降速率与絮凝剂的加入量作图,如图5-12所示,絮凝剂浓度为136 $g\cdot t^{-1}$左右沉降最快。

据研究分析,最佳值大约为固体粒子表面吸附高分子化合物达到饱和时的一半吸附量。因为这时高分子在固体粒子上架桥的机遇最大。所以高分子化合物的最佳絮凝浓度与固体粒子含量有关。LaMer曾研究聚丙烯酰胺对硅胶的絮凝,最佳浓度与固体含量有如下关系式:

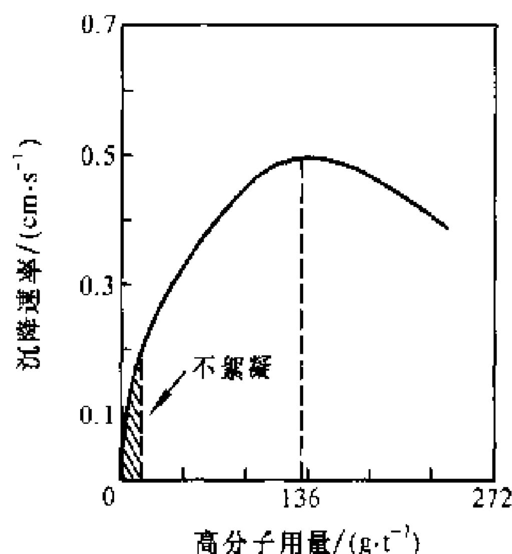


图5-12 用聚丙烯酰胺絮凝3-5日硅胶悬浮体

$$c_M = (1 + bkW)^2 \cdot b^{-1}$$

$$c_M = \frac{1}{b} + 2kW + bk^2W^2 \quad (5-40)$$

式中，W 是分散粒子的质量分数，c_M 是絮凝剂的最佳浓度，k 是与粒子细度有关的常数，b 相当于 Langmuir 吸附的吸附系数。高分子化合物在固体粒子表面上的吸附，通常 b 比较大，k 比较小。所以 $c_M \approx 2kW$。最佳絮凝浓度 c_M 与固体粒子的质量分数成线性关系。

(3) 高分子化合物的分子质量影响絮凝是明显的，高分子的分子质量越大则架桥能力越强，絮凝效率也越高，如图 5-13 所示。高分子化合物的相对分子质量与其最佳絮凝浓度呈直线关系。一般说来具有絮凝能力的高分子的相对分子质量至少在 10^6 左右，但是分子质量不能无限大，过高的分子量不仅溶解困难，大分子运动弛缓，而且吸附的固体粒子空间距离太远，不易聚集，达不到絮凝效果。

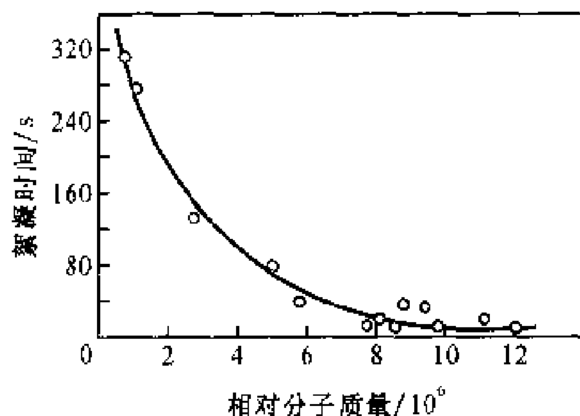


图 5-13　2 mL0.025％的不同相对分子质量的聚苯乙烯磺酸钠加到 100 mL10％的蒙脱土悬浮体内相对分子质量与絮凝时间的关系

(4) 高分子化合物的基团性质与絮凝有关，有良好絮凝作用的高分子化合物至少应具备有能吸附于固体表面的基团，同时这种基团还能溶解于水中，所以基团的性质对絮凝效果有十分重要的影响。常见的基团有：$—COONa$、$—CONH_2$、$—OH$、$—SO_3Na$ 等。这些极性基团的特点是亲水性很强，在固体表面上能吸附。产生吸附的原因，最初认为是高分子电解质的大离子与胶体所带电荷相反的关系。[13]但后来发现并不限于具有与胶体粒子电荷相反的高分子电解质，一些非离子型的高聚物，例如聚乙烯醇、聚氧乙烯等。甚至一些带负电荷的大分子，例如阿拉伯胶、淀粉等，对于带负电荷的溶胶，也有絮凝作用。因此，静电吸引决非是吸附的唯一

因素。现在公认产生吸附的力,应当包括氢键和范德华引力,其实并非所有固体表面上都能吸附这些基团,吸附力的大小常取决于溶液和固体表面性质。所以在絮凝过程中,常通过调节 pH,外加高价离子[14]、有机大离子以及表面活性剂等。使高分子化合物在某些固体表面上有选择性吸附,而在另外的一些固体表面上不吸附。这样可以在混合的悬浮体内产生选择性絮凝,为分离、提纯、选矿等提供了方便。[15]

(5) 絮凝过程是否迅速彻底取决于絮凝物的大小和结构、絮凝物的性能与絮凝剂的混合条件、搅拌的速率和强度所决定,甚至容器的形状、絮凝剂浓度、加入药剂的速率等都有影响。由于因素复杂,很难用数学关系式来表达。一般要求混合均匀、搅拌缓慢、絮凝剂浓度要低、投药速率较慢为好。如果搅拌剧烈有可能把絮凝物打散,又成稳定溶胶。

从微观动力学来讨论上述絮凝过程,若固体粒子表面上被高分子吸附所覆盖的表面分数是 θ,没有被吸附的空白表面分数是 $1-\theta$。假定胶体粒子在絮凝过程中的减少速率也类似双分子反应,那么在溶胶内粒子减少速率为

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=k_1 n\theta\cdot n(1-\theta)=k_1 n^2\theta(1-\theta) \qquad (5-41\mathrm{a})$$

式中,n 是单位体积内粒子数,$n\theta$ 表示已被高分子在表面上覆盖部分,要产生絮凝作用要求在固体表面上的高分子要与另外粒子固体表面的空白部位联结,才能产生桥联作用,因此粒子消失速率正比于 $n\theta\cdot n(1-\theta)$。

若胶体粒子达到某一聚集度时,絮凝物就有一定大小,假设絮凝物是球形,它的半径为 a,那么从絮凝物中脱离出来的生成初级粒子的速率,即解絮凝的速率为

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}-k_2'a \qquad (5-41\mathrm{b})$$

此式的条件是

(1) 若不吸附高分子($\theta=0$),絮凝物将自行裂解,即 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t\to\infty$。

(2) 若粒子完全为高分子覆盖($\theta=1$),高分子无法架桥,所以 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t\to\infty$,絮凝物也可以自行崩溃。

(3) 若粒子表面有一半为高分子覆盖,这样最易架桥,絮凝物最稳定。若此时絮凝物的半径为 a、$\theta=0.5$,$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t$ 最小。

要满足以上条件,k_2'与 θ 的关系只可能是

$$k_2' = k_2[\theta(1-\theta)]^{-1}$$

故

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{k_2 a}{\theta(1-\theta)}$$

絮凝作用最佳状态应当是絮凝物稳定,生成絮凝物的速率与解离絮凝物的速率相等,即$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}$,所以

$$k_1 n^2 \theta(1-\theta) = \frac{k_2 a}{\theta(1-\theta)}$$

絮凝物的半径是

$$a = \frac{k_1}{k_2} \cdot n^2 \theta^2 (1-\theta)^2 = K n^2 \theta^2 (1-\theta)^2 \qquad (5-41)$$

絮凝物的半径愈大,则絮凝也越彻底、完全。只有当 $\theta = 0.5$ 时,在式(5-41)中的 a 才是最大。所以高分子覆盖固体粒子表面达 $\theta = 0.5$ 时,是絮凝最佳条件。

絮凝物的沉降不同于一般溶胶或悬浮体粒子的沉降。它是由粒子构成网形结构,中间还夹杂着分散相,所以是呈疏松的团状物下沉。这种沉降过程不能用 Stokes 公式来描述。因为没有个别粒子的沉降,看到的只是絮凝物界面的移动,界面移动的沉降过程则有下列简单经验公式:

$$\frac{t}{h_0 - h} = \alpha + \beta t \qquad (5-42)$$

式(5-42)也可以从数学推导得到[14]。式中 h_0 是沉降面的最初高度,经过时间 t 后,沉降面的高度为 h,α 和 β 是与时间无关的常数。以 $t/(h_0-h)$ 对 t 作图,得一直线,从它的截距和斜率可求得 α 和 β 两常数值。

若在开始时絮凝面沉降速率为 v_0,絮凝物的最后沉降体积的高度为 h_f,经验常数 α 和 β 的物理意义是

$$\alpha = \frac{1}{v_0}$$

$$\beta = \frac{1}{h_0 - h_f}$$

式(5-42)是经验公式,仅适用于两种情况,即固体粒子含量要相当

高；絮凝作用要进行得又快又完全。

近年来，高分子絮凝剂发展得十分迅速，按其结构可分为四类。

非离子型：聚丙烯酰胺、聚氧乙烯以及淀粉等。

阴离子型：水解聚丙烯酰胺，聚丙烯酸钠等。

阳离子型：聚胺、聚苯乙烯三甲基氯化铵等。

两性型：动物胶、蛋白质等。

在许多絮凝剂中用得最多的是聚丙烯酰胺类，约占全部絮凝剂用量的 70% 以上。聚丙烯酰胺的类型较多，不仅有不同分子质量的聚丙烯酰胺，而且它的—$CONH_2$ 基团可以水解为—COONa 基团。在全部基团内羧酸钠基团所含的百分数称为水解度，它代表在聚丙烯酰胺分子内阴离子基团的含量。

5.6　高分子化合物的稳定作用[15]

在溶胶中加入一定量的高分子化合物或缔合胶体，能显著提高溶胶对电解质的稳定性，这种现象称为保护作用，近年来又称之为空间稳定性(steric stability)。人们对高分子的稳定性认识已有悠久历史。例如，制造墨汁时就是利用动物胶使炭黑稳定地悬浮在水中。古埃及壁画上的颜色也是用酪素来使之稳定的。产生稳定作用的原因是高分子化合物吸附在溶胶粒子的表面上，形成一层高分子保护膜，包围了胶体粒子，把亲液性基团伸向水中，并具有一定厚度，所以当胶体质点在相互接近时的吸引力就大为削弱，而且有了这一层粘稠的高分子膜，还会增加相互排斥力，因此增加了胶体的稳定性。

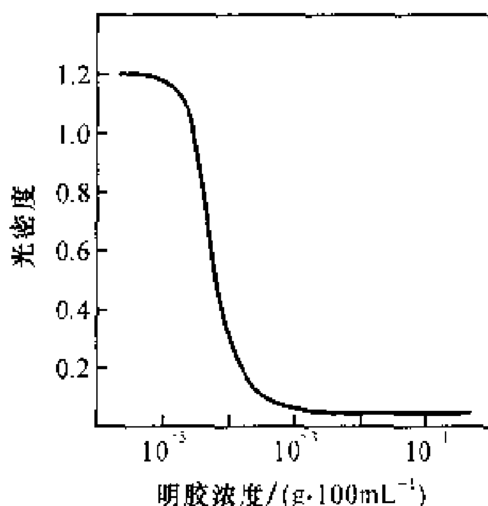


图 5-14　0.000 8 mol·L⁻¹AgBr 用 0.1 mol·L⁻¹KNO_3 聚沉

关于高分子化合物对溶胶的稳定性作用，大致有以下规律：

(1) 具有最少量的能盖住溶胶粒子固体表面的高分子化合物才有稳定作用。显然溶胶粒子的

固体含量越多，比表面越高，所需要的高分子化合物的量也相应增加。但是一旦在胶粒表面上形成了一个高分子薄层以后，过多的高分子化合物也不能增加它的稳定性。可以用明胶加入溴化银溶胶中的例子来说明，如图 5－14 所示。若在 0.000 8 $mol \cdot L^{-1}$ AgBr 溶胶中加入明胶，再用 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ KNO_3 来聚沉溶胶，用光密度来代表溶胶稳定性，可见明胶用量在 $10^{-3}g \cdot (100mL)^{-1}$ 浓度能使溶胶稳定，再多加明胶也并不能增加溶胶的稳定性。

(2) 溶胶被保护以后，它的一些物理化学性质，例如电泳、对电解质的敏感性等会产生显著的变化。这时体系的物理化学性质与所加入的高分子物质性质相近。例如，未经保护的溴化银溶胶，电泳速率是溶液中 Ag^+ 浓度的函数，加入 0.1％ 明胶以后，电泳速率与 Ag^+ 浓度无关，而与 pH 有关，这显然是明胶的作用。

(3) 因为高分子在溶胶表面上吸附要有一定时间，所以加的方法和混合次序对溶胶稳定性有影响。例如，先把明胶加到 $Fe(OH)_3$ 溶胶内再加 NH_4OH，不会有聚沉现象。如果将 NH_4OH 先加到明胶溶液内，再将明胶加到 $Fe(OH)_3$ 溶胶内，则立即发生聚沉，这说明明胶在 $Fe(OH)_3$ 溶胶粒子上的吸附需要一定时间。

(4) 为衡量各种高分子化合物对溶胶的稳定能力，Zsigmondy 提出“金数”法，他规定了为保护 10 mL 的 0.0006％金溶胶，在加入 1 mL10％的 NaCl 溶液后，要求在 18h 内不聚沉所需要的高分子化合物最少毫克称为金数，聚沉是指金溶胶由红变蓝。以后又有人提出“红数”法，就是 100mL 0.001％的刚果红溶胶。在 0.16 mol KCl 作用下，10min 内仍不变色所需要的高分子化合物的最少毫克称为红数。表 5－3 中列出几种常用天然高分子化合物的保护作用。

表 5－3　天然高分子化合物的保护作用(单位：mg)

名　　称	金　　数	红　　数
明　胶	0.0018	2.500
酪蛋白钠	0.010	0.400
血红蛋白	0.05	0.800
蛋　白	0.15	2.000
淀　粉	25.00	20.000
皂　素	15.00	—

表中数据说明“金数”和“红数”仅有相对意义，例如明胶对金溶胶的

稳定能力最好，但在"红数"中却属于较差的一种。显然高分子的稳定性能，常因溶胶的性质而异。所以金数一词没有实际价值，可是高分子化合物的保护名称却一直沿用至今。

近年来人们发现高分子化合物对溶胶不仅能对抗电解质的聚沉，在其他性能上也有很显著的变化，例如溶胶可以在长时间内保持粒子大小不变的抗老化性，在很宽的温度范围内保持恒定不聚沉的抗温性。这时溶胶已失去某些原有的憎液溶胶特征，如溶胶沉淀后并能自动再散开，又形成溶胶而无需对体系作功。所以这些性质的突变已不能用"保护"一词来概括了，人们认为应当用提高溶胶的空间稳定性的概念比较合适，表示不单限于对电解质的对抗。

Napper 等人对于高分子的稳定作用试图从热力学角度进行讨论。[16]当高分子覆盖了溶胶粒子以后，由于布朗运动，粒子间产生了碰撞。这种碰撞有两种结果：一种是斥力大于引力，溶胶仍保持原状。另一种是引力大于斥力，引起絮凝沉淀。这两种情况可以用热力学中的 Gibbs 函数来描述。第一种情况 $\Delta G_R>0$，表示体系稳定；第二种情况 $\Delta G_R<0$，表示体系不稳定，有絮凝的趋势。胶体粒子吸附高分子以后，希望体系稳定，就要求 $\Delta G_R>0$。已知：

$$\Delta G_R=\Delta H_R-T\Delta S_R$$

所以 ΔG_R 决定于 ΔS_R 和 ΔH_R，要满足 $\Delta G_R>0$，有三种方式，如表 5-4 所示。

表 5-4　胶体的稳定方式

号	ΔH_R	ΔS_R	$\Delta H_R/T\Delta S_R$	ΔG_R	稳定方式
1	-	-	<1	+	熵
2	+	+	>1	+	焓
3	+	-	$\gtreqless 1$	+	焓-熵结合

第一种情况，ΔS_R 和 ΔH_R 都是负值，但是 ΔS_R 对 ΔG_R 的贡献超过了 ΔH_R，对体系起稳定作用的是熵，称之为熵稳定性。而第二种情况两者都是正的，是焓提供了体系的稳定作用，故称之为焓稳定性。第三种则两者对体系的稳定性均有贡献，称之为焓-熵结合型稳定性。

一个体系属于何种稳定性可以通过对温度的依赖性进行区别，例如升高温度时，体系趋于稳定的属于熵稳定体系；而由焓稳定的体系恰好相

反，降低温度则体系趋于稳定。如用聚氧乙烯类的高分子来稳定的胶体就属于焓稳定体系。至于焓－熵结合型的体系其稳定性与温度无关。但是在用温度来判别体系稳定性类型时，也必须要考虑到 ΔS_R 和 ΔH_R 也是温度的函数。

熵稳定的物理意义可以用类似于压缩气体的方式来描述。两个溶胶粒子相互接近时，就会压缩吸附层内的高分子，被压缩的高分子的构型熵减少，这是一个不能自发进行的过程。同时，被压缩的链节相似于被压缩气体分子，要对另一胶粒作膨胀功，这是一个热力学自发过程，从而稳定了胶体粒子。焓的稳定性以聚氧乙烯链为例，溶胶粒子外层是聚氧乙烯链节，与水分子发生缔合作用，水分子以氢键固定在氧乙烯链上。当固体粒子相互接近时，表面上氧乙烯链会相互穿插，由于链段接触使部分水分子从链上落下来。据计算每个水分子需要 $0.5kT$ 的能量才能从氧乙烯链上落下来变成自由状态的水分子，这就需要从环境吸收能量。同时释放出来的水分子要比固定状态的水分子自由度大，显然不是一个自发过程，因此可使溶胶稳定。

5.7 空间稳定性理论简介[17]

20 世纪 70 年代以来，Hesselink 等人，用热力学、统计力学方法研究高分子溶液的分子形态，用于阐明高分子对溶胶的稳定作用，取得较好的结果，这就是 HVO 理论。在此仅作一般性介绍。

吸附在固体表面上的高分子形态有三种：卧式（train）、环式（loop）和尾式（tail）。卧式是全部分子的链节都躺在固体的表面上，环式是分子两端都吸附于固体表面，尾式则仅有一端吸附于固体表面。所以在固体表面上的高分子并不是呈简单的紧密整齐排列的单分子吸附层，而是具有一定的分布形式，通常是用链节密度描述。用统计方法可以得到各种形态的高分子链节密度分布。如果固体粒子是六方晶格，现在只考虑一个方向上的链节分布，如高分子呈尾式吸附，则在 x 方向上，第 k 个链节，相距固体表面距离为 x，出现的概率为 $P_1(i,k,x)$。i 为链节长度为 l 的链节数。按正则分布为

$$\int_0^{\infty} P_1(i,k,x)\mathrm{d}x = 1$$

令 $\rho_1(x)$为固体表面上垂直距离的链节密度分布,经计算得

$$\rho_1(x)=6(il^2)^{-1}\int_x^{2t}\exp\left(-\frac{3t^2}{2il^2}\right)\mathrm{d}t \tag{5-43a}$$

式中,t 是 x 的函数。对于环式的无序高分子链节密度分布为

$$\rho_2(x)=\frac{12x}{il^2}\exp\left(-\frac{6x^2}{il^2}\right) \tag{5-43b}$$

若将这两种密度分布与距离作图,得图 5-15,可见尾式分布较远,环式比较集中。当两个固体平面靠近时,这种分布曲线会向固体表面压缩,它的最概然分布 $\rho(\alpha)$还会升高,显然,会阻碍两个固体平面的靠拢。

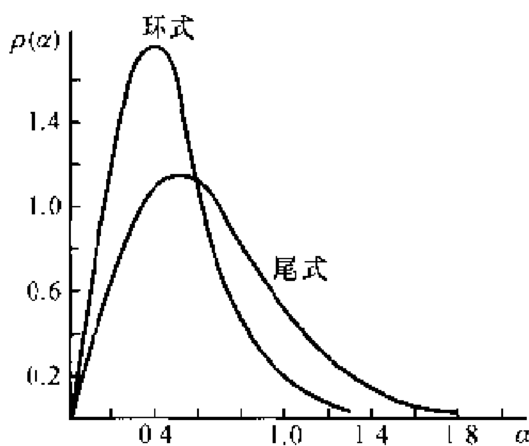


图 5-15　大分子的链节密度分布

$\alpha=\dfrac{x}{\sqrt{\frac{2}{3}il^2}}$, $\rho(\alpha)=\left(\frac{2}{3}il^2\right)^{1/2}\rho(x)$,

$\int_0^{\infty}\rho(\alpha)\mathrm{d}\alpha=1$

现在要计算胶粒吸附高分子以后,相互接近时的粒子间相互排斥的位能大小。首先考虑两个限制条件。

(1) 在固体表面上,已吸附的分子与溶液中的分子呈平衡状态。

(2) 胶体粒子相互碰撞时,固体表面的吸附量不变,就是吸附在界面上的高分子的卧式部分链节数不变,伸向溶液内的链节将作重新排列。

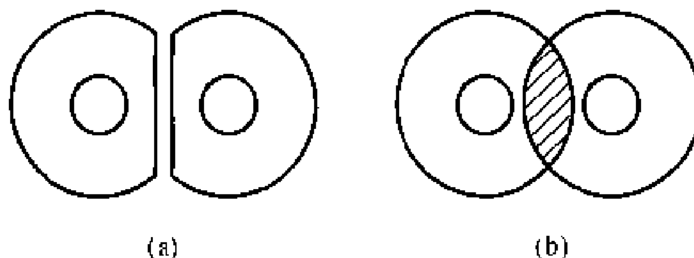


图 5-16　关于空间稳定作用的两种情况

当粒子相互碰撞时，吸附层会发生两种变化，如图 5－16 所示，这两种都是极限情况，(a)表示吸附层被压缩没有相互渗透，变形部分是相互作用的区域。(b)表示粒子表面上吸附层互相穿插，不压缩被吸附的分子，构成了相互渗透的透镜区。其实这两种都是理想情况，在实际体系中这两种作用都是兼有的。只是所起作用各有大小而已。

图 5－16(a)的相斥位能来自被吸附的大分子的压缩变形，是构型熵的损失，称之为体积限制效应。图 5－16(b)的相斥位能来自局部浓度的增高，产生局部渗透压，所以称之为渗透压的限制效应。现在分别计算这两种相斥的位能。

(1) 体积限制效应　用每个单位面积上吉布斯函数的变化 ΔG_{VR} 来表示相斥位能。ΔG_{VR} 值来自被吸附的高分子构型熵损失，如果每个高分子都是等长的，共有 i 个链节，在每单位固体表面上有 ν 个尾数(或环数)，经计算每单位面积上吉布斯函数变化为

$$\Delta G_{VR}=2\nu kTV(i,H) \tag{5-44}$$

H 是两粒子的表面距离，$V(i,H)$ 称为体积限制函数，若 $H/(il^2)^{1/2}>1$，对于尾式为

$$V(i,H)=2\left(1-\frac{12H^2}{il^2}\right)\exp\left(\frac{-6H^2}{il^2}\right)$$

(2) 渗透压效应　胶体表面上高分子吸附层，由于相互接近产生部分交叉，相互穿插区域内的每个高分子所占有的容积会发生变化，溶剂数量也减少，所以产生渗透压力。若令 $\langle h^2\rangle^{1/2}$ 为高分子的末端均方根距，α 是高分子的膨胀系数[①]，则

$$\Delta G_M=2\left(\frac{2\pi}{9}\right)^{3/2}(\alpha^2-1)kT\nu^2\langle h^2\rangle M(i,H) \tag{5-45}$$

式中，$M(i,H)$ 称为混合限制函数，若 $H/(il^2)^{1/2}>1$，则

$$M(i,H)=(3\pi)^{1/2}\left(\frac{6H^2}{il^2-1}\right)\exp\left(\frac{-3H^2}{il^2}\right)$$

以上计算是基于如下三个假定：

(1) 吸附层内链节密度分布是均匀的。

① α 和 $\langle h^2\rangle^{1/2}$ 的物理意义见 9.3 节。

(2) 运用了 Flory－Huggins 的高分子溶液理论。

(3) 重叠区域内链节浓度是两个吸附层浓度之和。

根据 5.2 节所介绍的方法可以计算出两个平行板间的相互吸引的吉布斯函数为[18]

$$\Delta G_A = -\frac{A}{12\pi}\frac{1}{H^2} \tag{5-46}$$

所以吸附了高分子的两个固体平面，相互接近时单位面积上 ΔG 变化为

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_M + \Delta G_{VR} \tag{5-47}$$

将式(5－44)、式(5－45)和式(5－46)，代入式(5－47)以后得

$$\Delta G = 2\nu kTV(i,H) + 2\left(\frac{2\pi}{9}\right)^{3/2}\nu^2 kT(\alpha^2-1)\langle h^2\rangle M(i,H) - \frac{A}{12\pi}\frac{1}{H^2} \tag{5-48}$$

式(5－48)揭示了高分子形态的各项参数对吉布斯函数变化的影响。因为各项参数都可以粗略估算，若将各项参数代入上列各式，可以求得各种位能曲线，如图 5－17 所示。A 是 Hamaker 常数，w 是每单位质量固体表面上吸附量，吸附量用克表示，$w=\nu M/N_A$。图 5－17 中的虚线是各种位能曲线，实线是体系的真实位能曲线，它是三个虚线之和。图中可以看出在较远距离时，范德华力占优势。当到达某距离时斥力突然升高，相斥位能占优势，而且粒子愈接近相斥位能愈显著，这种性质与扩散双电层有明显差别。同时还应注意到这里有两个最低点，其深度用 ΔG_M 表示，这是根据设想条件计算得来的。若粒子表面是平面型的，它们的相互有关的表面积是 S。每个边长是 0.1 μm，其参数见图。所以第一个最低点 $\Delta G_M = 2\times10^{-10}\,\mathrm{J\cdot cm^{-2}}(=5\,kT/S)$。第二个最低点是 $\Delta G_M = 4\times10^{-11}\,\mathrm{J\cdot cm^{-2}}(=kT/S)$。$\Delta G_M$ 的深度是决定胶体的稳定状态，可以将 ΔG_M 乘上有关表面积与粒子热动能相比较，当 $|\Delta G_M S| > kT$，体系不稳定，粒子彼此间以一定距离粘结，并形成结构。

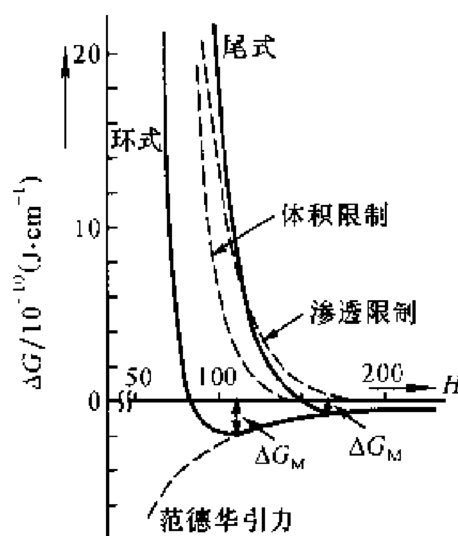


图 5－17　平面状胶粒相互作用的各种位能曲线[17]

当$|\Delta G_M \cdot S| < kT$，粒子不会连接，体系是稳定的。

用高分子化合物稳定的胶体，因为有体积限制的相斥位能与渗透压相斥位能，所以有两个最低点，当粒子的$|\Delta G_M| > \frac{5kT}{S}$时，粒子的粘结很牢固，相互间距离为 10 nm 左右，如果粒子间聚结的倾向性不大，即$5kT > |\Delta G_M S| > kT$，粒子的粘结不太牢固，稍有搅动粒子又分散开，静止后又连结在一起，这种现象称为触变性。

在图 5－17 中还可以看到渗透限制的相斥位能，在相同距离下要大于体积限制的相斥位能，所起作用的距离也要远些，这说明尾式的稳定效果要优于环式。事实上，高分子在固体表面上单纯尾式是不大可能的，往往是尾式和环式的混合，所以实际体系的位能曲线是处在图中尾式和环式曲线之间。

以上讨论的是在两平行板之间相斥位能，对于球形相斥位能也可以采用 Derjaguin 的方法处理，若球的半径为 a，则相斥位能为

$$V_R = 2\pi a \int_{H_0}^{\infty} (\Delta G_{VR} + \Delta G_M) dH \qquad (5-49)$$

5.8　空位稳定性理论简介

高分子化合物在固体表面上有两种情况，即吸附与不吸附。对胶体粒子而言，前者可以产生空间稳定，而后者也可以使胶粒稳定，即所谓空位稳定性(depletion stability)[1,15]。当高分子不吸附于固体表面，甚至是负吸附，在固体表面上的高分子浓度低于体相浓度，在表面上形成空缺的表面吸附层。这样的体系高分子浓度达到一定程度以后，也会起到稳定胶体的作用。如果浓度达不到，也可以起到絮凝作用，名之为空位絮凝作用(depletion flocculation)。

从定性角度来讨论空位稳定性理论。如果是两块平行板，设板之间为一微型容器，当两板靠近时，会将容器中溶液挤走。在此过程中有两种力：一是两板之间的范德华引力，另一种是斥力。由于是负吸附，所以在微容器内高分子浓度小于本溶液浓度。当两块平行板相互靠近时，高分子化合物从稀溶液向浓溶液里转移，这是体系的吉布斯函数增大过程，不是自发过程，使两平面分离。然而，应当注意溶剂从稀溶液扩散到浓溶液

是自发过程，这种溶剂的渗透压力将使两平行板靠近，导致胶体聚沉。因此高分子的浓度是决定这两种力大小的重要因素，也就是决定胶体的聚沉或稳定因素。在高浓度下，微型容器内要将较多的高分子移向溶液中去需要较多的能量，两平行板靠近比较困难，胶体呈稳定状态，名之为"空位稳定性"。如果高分子浓度不大，微容器内高分子不多，甚至没有，移出并不困难，无法挡住两块板的靠近，胶体出现絮凝现象。

Napper 曾这样讨论，若两平面相距为 H，高分子的末端均方根距为 $\langle r\rangle^{1/2}$。图(5－18)表示高分子在固体表面上的质心密度分布与链节密度分布。从图中可见，当两固体平面距离为 $H\geqslant\langle r^2\rangle^{1/2}$时，微容器内质心密度分布与液体本体密度相同，而在 $H=\langle r^2\rangle^{1/2}$时的链节密度也接近于溶液的体相密度。

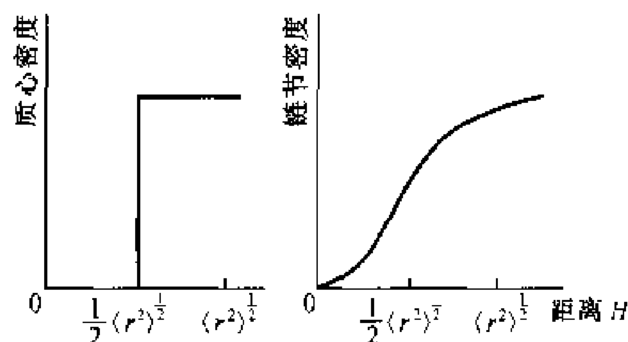
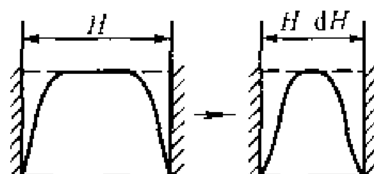
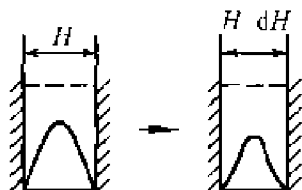


图 5－18　在某平面上聚合物的质心密度分布和链节密度分布

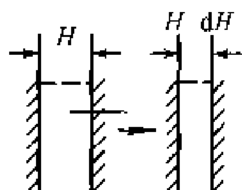
当两个固体平行板相互接近时，有三种情况：第一种 $H>2\langle r^2\rangle^{1/2}$时，如图 5－19(a)是将单个平面上的链节分布实行简单组合不发生重叠，所以溶液从微容器内挤出时，体系的吉布斯函数不发生变化。第二种$\langle r^2\rangle^{1/2}\leqslant H\leqslant 2\langle r^2\rangle^{1/2}$，如图中(b)，两平行板平面相互靠近时，吸附层的链节发生重叠，但在微容器内空位数增加，链节总密度减少，在两板间的链节密度呈抛物线分布，中间为最大值。这是个微容器内低浓度的高分子向高浓度体相溶液中迁移过程，其结果是微容器内总浓度进一步降低，导致体系的吉布斯函数增加，因此两平行板之间会产生斥力。第三种 $H<\langle r^2\rangle^{1/2}$，由于两平行板过于靠近，在两平面之间的空间没有高分子化合物，只有纯溶剂，因此链节密度为零。所以两平面进一步靠拢时，只能挤走纯溶剂，这是一个"冲稀"过程，是自发过程，其结果导致体系吉布斯函数减少，再加上范德华引力，所以相互间吸引力占优势，最终导致胶体聚沉。



(a) $H>2\langle r^2\rangle^{1/2}$



(b) $\langle r^2\rangle^{1/2}\leqslant H\leqslant 2\langle r^2\rangle^{1/2}$



(c) $H<\langle r^2\rangle^{1/2}$

图 5-19　两平行板平面在不同距离时板间聚合物密度分布

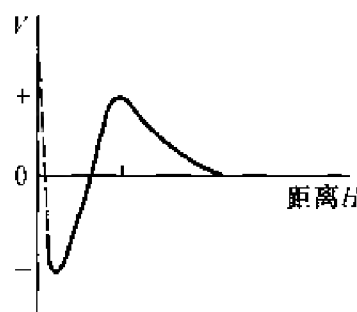


图 5-20　两平行板平面在不被吸附的聚合物溶液之间的位能曲线

这三种情况可以用位能曲线来描述,见图(5-20)。当 $H>2\langle r^2\rangle^{1/2}$ 时,两平面不发生作用,位能为零。在$\langle r^2\rangle^{1/2}\leqslant H\leqslant 2\langle r^2\rangle^{1/2}$时,空位层内发生高分子链节重叠而产生斥力,在位能曲线上出现势垒。在 $H=\langle r^2\rangle^{1/2}$时,位能为最大值,即位能曲线上的势垒最高处。

根据以上讨论,显然空位稳定性与高分子的分子质量及浓度有关。Napper[19]用不同分子质量聚氧乙烯来聚沉聚苯乙烯乳胶。这个实验也证明了上述观点。他用不同分子质量的聚氧乙烯来聚沉聚苯乙烯乳胶,用临界絮凝浓度(C F C)和临界稳定浓度(C S C)来衡量。临界絮凝浓度是指开始絮凝时的高分子浓度,用体积分数 φ_2^* 来表示。临界稳定浓度是指胶体的位能为峰值时足以使胶体稳定的相应浓度,此浓度也用体积分数 φ_2^{**} 表示,在高浓度时总是大于 φ_2^* 值,所以可以用 φ_2^* 和 φ_2^{**} 来讨论影响胶体的稳定因素。

从表(5-5)中的数据可见,高分子的分子质量越大,它的 φ_2^* 和 φ_2^{**}

值越小，这就意味着如果是好的絮凝剂也一定是好的稳定剂。这一点与上述讨论的图像也是吻合的。

表 5－5　不同相对分子质量的聚氧乙烯对聚苯乙烯乳胶的 φ_2^* 和 φ_2^{**} 值的影响

聚合物相对分子质量	φ_2^*	φ_2^{**}
4 000	0.22	0.55
6 000	0.16	0.30
10 000	0.055	0.21
20 000	0.03	0.14
300 000	0.01	0.04

胶体粒子大小也会影响到高分子化合物的聚沉和稳定的能力。表(5－6)列出聚氧乙烯的絮凝浓度(φ_2^*)及稳定浓度(φ_2^{**})与粒子半径 r 之间的关系。r 大则 φ_2^* 和 φ_2^{**} 小，这说明高聚物对于粗分散体系有较好的絮凝作用和稳定作用。

表 5－6　胶粒半径(r)对聚氧乙烯的 φ_2^* 和 φ_2^{**} 影响

胶粒半径 r/nm	φ_2^*	φ_2^{**}
19.4	0.056	0.36
38.8	0.039	0.30
77.2	0.026	0.23
155.2	0.017	0.18
310.4	0.010	0.15

应当重视溶剂性质影响，因为溶剂能直接影响到高聚物的溶解度及其分子在溶液中的形状，良好的溶剂可以使高分子充分伸展。因为它与溶剂分子相互作用能大，因而 φ_2^* 和 φ_2^{**} 值都较小。对不良溶剂来说，高分子在溶液中呈卷曲状。它与溶剂分子的相互作用小，因而 φ_2^* 和 φ_2^{**} 值都较大。可见良好溶剂在低浓度下具有更强的聚沉能力和高浓度下具有更强的稳定能力。

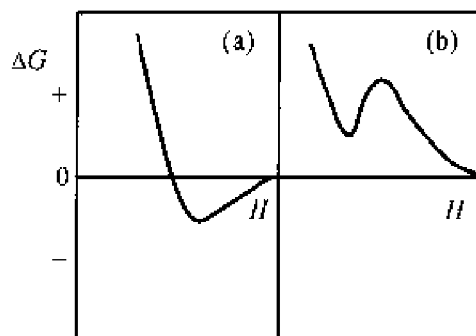


图 5－21　位能曲线

(a) 空位稳定与空间稳定相结合的位能曲线

(b) 空位稳定与静电稳定相结合的位能曲线

以上讨论的都是分子质量相同的情况，实际上不大可能有

单一分子质量的高聚物，如果是两种不同分子质量的高聚物，那么会对胶体同时产生空间稳定和空位稳定。这时，总的位能曲线应当是两种位能曲线的叠加，如图 5－21(a)。也可能出现与静电稳定相结合的位能曲线，如图 5－21(b)所示。当然，两者相对分子质量相差太大则不可能叠加，如果高分子质量的聚合物被吸附，而低分子质量聚合物为自由分子，则吸附层厚度大于空位层厚度，主效应为吸附层的作用，即为空间稳定性。但是，如果低分子聚合物被吸附，而高分子质量聚合物是自由分子，则吸附层厚度小于空位层厚度，空位稳定性起主要作用。Fleer[20]的工作可以同时解决空位稳定和空间稳定，是比较成功的。但涉及统计力学和繁复的计算，就比较复杂了。

参考文献

1．郑忠．胶体稳定性．广东科学出版社，1993

2．Kruyt R H.(editor) Colloid Science Elesvie: vol.1,"Irreversible Systems",1952

3．Stryker L J, Matijevic E. J. Phys. Chem. 1969, 73, 1484

4．Derjaguin B V, Landau L. Acta Phys. Chim. (URSS), 1941, 14, 633; Verwey E Jw., Overbeek J Th G. "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids". Elesvier, 1948

5．Hamaker H C. Physica. 1937, 4, 1058

6．Hiemenz P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker. Second ed. 1986, 653－659

7．Reerink H, Overbeek J Th G. Dis. Faraday Soc., 1954, 18, 74

8．Lewis K E. Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 1652

9．N. Fuck Z. Phys. 1934, 89, 736

10．Lamer V K, Healy T W. Rev. Pure Appl. Chem, 1963, 13, 112

11．陈宗淇等．化学通报 1986, 9, 27

12．胡博路等．物理化学学报．1999, 15, 87

13．陈宗淇等．化学学报．1981, 39 (7), 672

14．Smellie R H, Lamer V K. J. Colloid Sci., 1956, 11, 720

15．陈宗淇等．化学通报．1989, 4, 19

16．Napper D H. J. Colloid Interface Sci., 1970, 32, 106; Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 1701

17．Hesselink F Th, Vrij A, Overbeek J Th G. J. Phys. Chem., 1971, 75, 65; J. Phys. Chem., 1971, 75, 2094; J. Phys. Chem., 1969, 73, 3488

18．Issaele Chivili L. Proc. Roy. Soc. Ser. A., 1972, 331, 39

19. Feigin R I, Napper D H. J. Colloid Interface Sci., 1980, 74, 567; 1980, 75, 525
20. J. M. Scheutjens. Fleer. J. G. Adv. In Colloic Interface Sci., 1982, 16, 361

第六章　表面活性物质

物质溶于水后对水的表面张力的影响大致有三种情况，如图 6－1 所示。第一类是溶液的表面张力随着溶液浓度的增加而略有上升，见曲线 *1*，如无机盐、酸和碱等。第二类是随着溶液浓度的增加表面张力逐渐下降，见曲线 2，如低分子醇、胺和羧酸等极性有机化合物就具有这种性质。第三类是随着溶液浓度的增加，溶液的表面张力先是急剧地下降，到了一定浓度后，表面张力趋于恒定值，见曲线 *3*，如肥皂中的硬脂酸钠、洗衣粉中的烷基苯磺酸钠等。通常将使水的表面张力降低的性质，称为表面活性。能降低水的表面张力的物质，称之为表面活性物质，所以，上述第二类和第三类均属表面活性物质。

当然，有时也不能只从降低表面张力的角度来定义表面活性物质，因为在实际使用时，有时并不要求降低水的表面张力。例如，对固体表面产生润湿或反润湿，对乳状液的乳化和破乳等等，所需的物质并不一定能降低水的表面张力，也被称之为表面活性物质。所以应该认为，凡是能够使体系的表面状态发生明显变化的物质，都可称为表面活性物质。

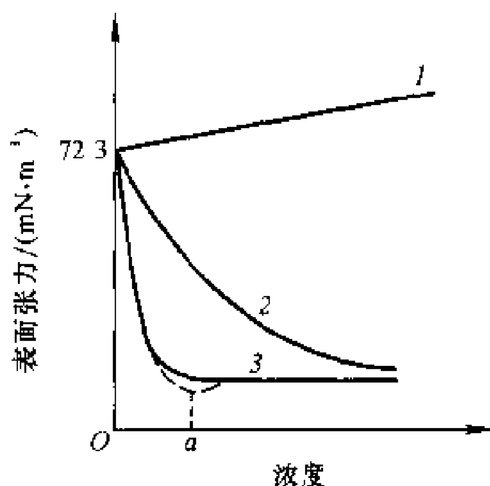


图 6－1　水溶液浓度与表面张力的关系

尽管第二类和第三类物质均具有表面活性，但第三类物质在其浓度极低时，即可显著降低水的表面张力，而且该类物质还可在溶液中形成胶束等聚集体，从面产生增溶、去污等作用，而第二类物质则不具备这些性质。因此，常常称第三类物质为表面活性剂，面将第二类物质称为助表面活性剂。

表面活性物质的分子具有共同的结构特征——它是由两种不同极性的原子基团组成，一种是亲水基团，与水分子的作用力较强；另一种是亲油性基团，又称为憎水基团或疏水基团，它与水分子不易接近，却容易与

“油”性(如烷烃)分子接近。因而表面活性物质又叫双亲物质。以硬脂酸钠为例，其分子为 $C_{17}H_{35}COONa$，其中“$C_{17}H_{35}$—”为亲油基团，“—COONa”为亲水基团，所以，表面活性物质的分子常示意为：“—◦”“—”表示亲油部分，而“◦”表示亲水部分。

由于亲油部分的碳原子数较少时，例如甲、乙、丙、丁基的脂肪酸钠盐，虽然也具有亲油和亲水两部分结构，但不具有聚集成胶束的能力；而碳原子数超过一定数目的双亲物质又难溶于水，所以只有当碳原子数在一定范围时，才表现出明显的表面活性。对于脂肪酸钠盐来说，含碳原子数在 8～20 之间的两亲分子，才被称为表面活性剂。

6.1 表面活性剂的分类

表面活性剂的种类繁多，应用也极其广泛，因此要按它的应用来分类，将是十分困难的。根据它的作用(例如，乳化、润湿、起泡、去污、分散等)来分类，也不能概括其全貌，因为一种表面活性剂往往兼备有几种功能。所以目前普遍认为，以它的结构来分类比较合适。这种分类是以活性剂分子溶于水后亲水基团是否解离、解离成何种离子为依据的。现分别介绍如下。

1. 阴离子型活性剂

在水中解离后，起活性作用的是阴离子基团，它又可分为两种类型。

(1) 盐类型　由有机酸根与金属离子组成，如羧酸盐型：$RCOO^- \cdot Na^+$，磺酸盐型：$RSO_3^- \cdot Na^+$。

(2) 酯盐类型　它的分子中既有酯的结构又有盐的结构，例如，硫酸酯盐：$ROSO_3^- \cdot Na^+$，磷酸酯盐：$ROPO_3^- \cdot Na^+$。

阴离子表面活性剂是目前应用最广泛的一类表面活性剂，既可作洗涤剂，也用作起泡剂、乳化剂、分散剂和增溶剂等。

2. 阳离子型活性剂

该类物质在水中解离后，起活性作用的部分是阳离子，常见的阳离子型活性剂有四种类型。

(1) 胺盐型　$[RNH_3]Cl$，即 $RNH_2 \cdot HCl$

(2) 季铵盐型　RNR'_3Cl

(3) 吡啶盐型　$[R-N\langle\text{吡啶环}\rangle]Cl$

(4) 多乙烯多胺盐型　$RNH\{CH_2-CH_2NH\}_nH \cdot mCl$ ($m \leqslant n+1$)。

阳离子型表面活性剂大多数用于杀菌、缓蚀、防腐、织物柔软和抗静电等方面。

3. 非离子型活性剂

这类表面活性剂溶于水后不发生解离，其极性基部分大多为氧乙烯基、多元醇和酰胺基。聚氧乙烯类非离子活性剂可由其所含氧乙烯基的数目来控制它的亲水性能，常见的有以下几种类型。

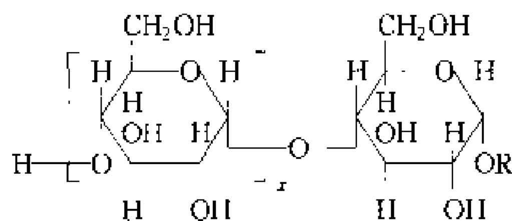
(1) 酯型　失水山梨糖醇脂肪酸酯[斯盘(Span)型]；聚氧乙烯脂肪酸酯 $RCOO(CH_2 \cdot CH_2O)_nH$

(2) 醚型　聚氧乙烯烷基醇醚(平平加型)$RO(CH_2 \cdot CH_2O)_nH$；聚氧乙烯烷基苯酚醚(OP 型) $R-C_6H_4-O-(CH_2 \cdot CH_2O)_nH$

(3) 胺型　聚氧乙烯脂肪胺 $RN(CH_2 \cdot CH_2O)_nH \cdot (CH_2 \cdot CH_2O)_mH$

(4) 酰胺型　聚氧乙烯烷基酰胺。$RN(CH_2 \cdot CH_2O)_nH \cdot (CH_2 \cdot CH_2O)_mH$

有些非离子型活性剂是混合型的，如吐温(Tween)类是失水山梨糖醇脂肪酸聚氧乙烯醚，就是属于酯醚型，它既属于酯型，也属于醚型。糖酯和糖醚是另一类非离子表面活性剂，如烷基多苷(APG)的结构如下：



其中 R 为疏水的烷基，x 是糖苷单元的平均数目，通常，$R = C_4 \sim C_6$，$x = 1 \sim 3$。这是 20 世纪 90 年代后商品化的“绿色”表面活性剂，由于其来自于天然资源，具有无毒、对皮肤无刺激、易生物降解的特点，因而受到各方面的重视，是一类很有发展潜力的产品。

非离子活性剂的原料来源广泛，性质稳定，不受盐类及溶液 pH 的影响，而且可与阴、阳、两性离子型表面活性剂混合使用，在水和有机溶剂中

均可溶解,因而应用范围极为广泛。

4. 两性活性剂

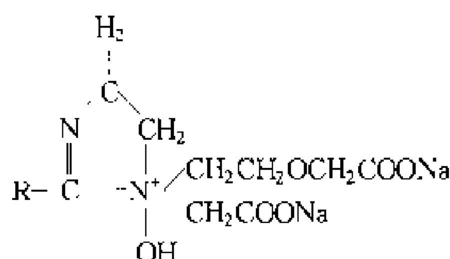
从广义上讲,分子结构中含有两种及两种以上极性基团的表面活性剂,均可称为两性活性剂。可将其分为非离子－阴离子型、非离子－阳离子型、阴离子－阳离子型和阴离子－阳离子－非离子型四类,例如:

聚氧乙烯烷基醇醚硫酸酯钠盐 $RO(CH_2CH_2O)_n \cdot SO_3Na$

二聚氧乙烯基烷基甲基氯化铵 $[RCH_3N \cdot (CH_2CH_2O)_{n1}H \cdot (CH_2CH_2O)_{n2}H] \cdot Cl$

烷基二甲基铵丙酸内盐 $R(CH_3)_2 \cdot N^+ \cdot CH_2CH_2COO^-$

咪唑啉



通常,前两类可分别归于阴离子型和阳离子型,而后两类为两性离子。根据其碱性基团(胺基或季铵基)和酸性基团(羧酸、磺酸、硫酸和磷酸)对 pH 的敏感性,而被分为 pH 敏感型和 pH 不敏感型。若碱性基团和酸性基团均对 pH 敏感,则该表面活性剂存在等电点,即它在水溶液中随着 pH 的变化可以不同的离子形式存在。例如,红外光谱研究表明,N－十烷基－β－氨基丙酸在 pH<6 时以 $C_{10}H_{21}N^+H_2CH_2CH_2COOH$ 正离子形式存在;pH = 6 时以 $C_{10}H_{21}N^+H_2CH_2CH_2COO^-$ 两性离子形式存在;pH>6 时则以 $C_{10}H_{21}NHCH_2CH_2COO^-$ 负离子形式存在。若两性离子表面活性剂分子中只含有一个 pH 敏感基团,如 N－十二烷基甜菜碱,其季铵基团对 pH 不敏感,pH<5 时以正离子形式存在,pH≥5 时均以两性离子形式存在,不会以负离子形式存在。

这类表面活性剂具有许多独特的性质。例如,对皮肤的低刺激性,具有较好的抗盐性,且兼备阴离子型和阳离子型两类表面活性剂的特点,既可用作洗涤剂、乳化剂,也可用作杀菌剂、防霉剂和抗静电剂。因而,两性离子表面活性剂是近年来发展较快的一类。

5．高分子型表面活性剂

该类表面活性剂的相对分子质量一般在几千以上，甚至可高达几千万。它也有非离子、阴离子、阳离子和两性型之分，其分子结构的共同特点是相对分子质量大且含有极性和非极性两部分。例如，聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚(即破乳剂 4411)是一类非离子型高分子表面活性剂，它是著名的原油破乳剂。聚－4－乙烯溴化十二烷基吡啶是阳离子型的，而聚丙烯酸钠是阴离子型的。有的高分子物质并不具有显著降低表面张力的作用，在溶液中也不能形成通常意义的胶束，但它们可以吸附于固体表面，从而具有分散、稳定和絮凝等作用，在工农业生产中有着重要应用，也被称为高分子表面活性剂。如褐藻酸钠、羧甲基纤维素钠盐、明胶、淀粉衍生物、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等常用的水溶性高分子，属于该类高分子表面活性剂。

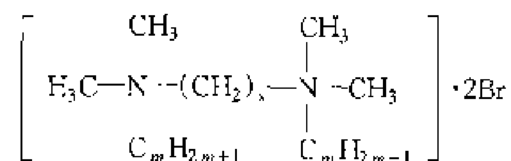
6．特殊表面活性剂

以碳氟链为疏水基的表面活性剂，简称为氟表面活性剂，如全氟辛酸钾 $CF_3(CF_2)_6COOK$。这类活性剂具有极高的表面活性，不仅可以使水的表面张力降至 20 $mN \cdot m^{-1}$以下，而且能降低油的表面张力。其化学性质极其稳定，具有抗氧化、抗强酸和强碱及抗高温等特性[2]。

以硅氧烷为疏水基的表面活性剂，如二甲硅烷的聚合物，简称为硅表面活性剂，其表面活性仅次于氟表面活性剂。

生物表面活性剂是近几年发展起来的一类物质，它们包括由酵母、细菌作培养液，生成有特殊结构的表面活性剂，如鼠李糖脂、海藻糖脂等，以及非微生物的，但存在于生物体内的表面活性剂，如胆汁、磷脂等。

传统的单头基单烷链表面活性剂，由于头基之间的电荷斥力或水化引起的分离倾向，使得它们在界面或分子聚集体中难以紧密排列，造成表面活性偏低。为克服这一缺陷，最近研制出新一代表面活性剂——Gemini 型表面活性剂[3]。目前研究最广泛的是二价阳离子季铵盐型，可简写为 $C_m-s-C_m \cdot 2Br$，其结构式为



其中，m 代表侧链的亚甲基数，一般为 8，10，12，而 s 代表两极性头之间的亚甲基数。Gemini 型表面活性剂与相应的单体表面活性剂相比，具有非常低的临界胶束浓度和较好的润湿性。其表面活性比单头基的高 1～3 个数量级。

Bola 型两亲分子是最近引起科学家极大兴趣的又一类新型表面活性剂，[4]它是由疏水链两端各连接一个亲水基团构成的，其结构式为



$$X(CH_2)_{16}N^+Me_3Br$$

其中，X = CO_2H、CO_2Me 或 $CHOHCH_2OH$。

这类两亲分子不仅在界面性质和溶液中的聚集行为具有特殊性，而且具有高度热稳定性，在生物膜模拟方面具有极好的应用前景。

表面活性剂的品种极其繁多，应用广泛，而市售的大多为商品牌号，既不表明结构，也没有注明应用范围。如要了解其结构与性能必须查阅有关专著。

6.2　表面活性剂在溶液界面上的吸附——Gibbs 吸附

表面活性剂的双亲结构特征决定了它在溶液中的存在方式。当表面活性剂溶入水后，根据极性相似相溶规则，其分子的极性部分倾向于留在水中，而非极性部分则要逃离水分子的包围，倾向于翘出水面，或朝向非极性的有机溶剂中。每一个表面活性剂分子都有这种倾向，必然造成多数表面活性剂分子倾向于分布在表面（或界面）上，并整齐地取向排列，形成一吸附层。此时的表面已不再是原来高能的极性表面，而是掺有亲油的碳氢化合物分子的低能表面，所以含有表面活性剂的水溶液表面张力下降。

表面张力与活性剂在体相和表面相浓度的关系，可以用 Gibbs 吸附定理来表示。根据 Gibbs 的规定，溶质的表面过剩 Γ 是以溶剂的表面过剩 $\Gamma_1=0$ 的惯例来选定的，故 Γ_2 即表示 $\Gamma_2^{(1)}$。对于二组分体系，恒温、恒压下表面活性剂在气－液界面上的吸附作用，可用下式来表示表面张力 σ 与溶质表面过剩 Γ_2 及化学势 μ 的关系：

$$-d\sigma=\Gamma_2 d\mu_2 \qquad (6-1)$$

而 μ 与溶液活度 a 的关系可表示为

$$d\mu_2 = RT\ln a_2 \tag{6-2}$$

对于稀溶液,可用浓度 c 代替活度 a,因此 Gibbs 吸附定理可表示为

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln a}\right)_T = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T \tag{6-3}$$

式中,R 为摩尔气体常数,取值 8.314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$;$T$ 是热力学温度;Γ_2 亦称为吸附量,通常采用的单位是 $mol\cdot m^{-2}$。

在 Gibbs 吸附定理的推导过程中,既没有限制于特定界面或特种溶质,也没有规定吸附层的厚度,所以式(6-3)也可用在气-固或液-固界面,并适用于任何溶质或任意第二组分。式(6-3)只能适用于非离子型表面活性剂或含有过量的无机盐(所含无机盐的一种离子与表面活性剂反离子相同)、体系中保持离子强度恒定的离子型表面活性剂溶液。若离子型表面活性剂溶液不含有过量的无机盐或未保持离子强度恒定,由于表面活性离子、反离子以及与之相关的 H^+、OH^- 等也要在表面上产生不同程度的吸附,兼顾电中性的原则,Gibbs 吸附定理应取以下形式:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{nRT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln c}\right)_T = -\frac{c}{nRT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T \tag{6-4}$$

对于 1-1 价型离子型表面活性剂在溶液表面上的吸附可取 $n=2$。

通常,测得表面张力 σ 随浓度 c 的变化,由 $\sigma-c$ 曲线求出一定浓度时的 $d\sigma/dc$ 值,即可由此计算 Γ 值。如上所述,Γ 是指表面过剩量,但是对表面活性剂来说,浓度很稀时,表面过剩量与溶液内部浓度相比,Γ 值要大得多,因此,吸附量可近似地看作是表面浓度。

Gibbs 公式的物理意义:若溶质能够使溶剂的表面张力降低,$d\sigma/dc<0$,则 $\Gamma_2>0$,即表面层的浓度大于溶液中的浓度,说明该溶质在溶液表面层发生正吸附;如果溶质能使溶剂表面张力增加,即 $d\sigma/dc>0$,则 $\Gamma_2<0$,那么表面层浓度低于溶液内部的浓度。图 6-1 表明表面活性物质的 Γ 是正值,而无机盐类的 Γ 为负值,这是溶液表面吸附与固体表面吸附的不同之处。

应用 Gibbs 公式从 $\sigma-c$ 曲线计算出相应的 Γ 值,即可以绘制吸附等温线,即 $\Gamma-c$ 曲线。一般情况下,水溶液表面的 $\Gamma-c$ 曲线形状如图 6-2所示。吸附量有一极限值 Γ_∞,这表示吸附已达饱和,所以 Γ_∞ 称为

饱和吸附量，或极限吸附量。该值可反映表面活性剂在溶液表面的吸附能力，因而也称为吸附效能。

图 6－2 的 $\Gamma-c$ 曲线形状与 Langmuir 单分子层吸附等温线相似，因此，也可用 Langmuir 公式表示溶液表面吸附量与溶液浓度的关系：

$$\Gamma=\Gamma_{\infty}Kc/(1+Kc) \qquad (6-5a)$$

式中，K 是经验常数，与溶质性质有关，当浓度很稀时，$1+Kc$ 接近于 1，于是，式(6－5)变为

$$\Gamma=\Gamma_{\infty}Kc \qquad (6-5b)$$

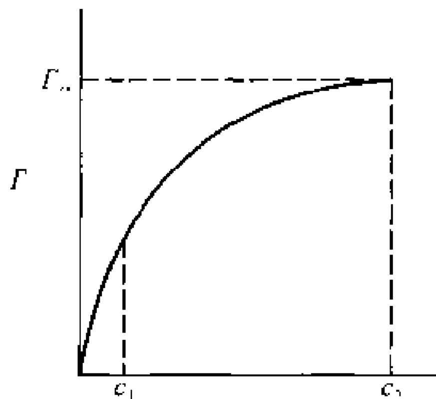


图 6－2 $\Gamma-c$ 曲线图

这时吸附量与浓度呈直线关系，如图 6－2 中浓度小于 c_1 的范围。当浓度很大时，式(6－5a)又变为

$$\Gamma=\frac{\Gamma_{\infty}Kc}{Kc}=\Gamma_{\infty} \qquad (6-5c)$$

此时吸附量是恒定值，与浓度无关，这是饱和吸附量的情况，Γ_{∞}的单位亦为 $mol\cdot m^{-2}$。应用 Γ 可计算每个吸附分子所占的面积，当吸附达到饱和时，每个吸附分子所占的面积应当是

$$S_{\infty}=\frac{1}{\Gamma_{\infty}N_A} \qquad (6-6)$$

实验结果表明，对直链脂肪酸、醇、胺来说，只要疏水基的碳原子数目不大于 8，不管碳链长度如何，同系物的 Γ_{∞}值总是相近的。由此求得醇类的 $S_{\infty}=0.274\sim0.289\ nm^2$，RCOOH 的 $S_{\infty}=0.302\sim0.310\ nm^2$，$RNH_2$ 的 $S_{\infty}=0.270\ nm^2$。这些结果表明，达到吸附饱和时，表面上的吸附分子应该是定向排列的，否则就无法解释不管碳链长度如何，而每个分子所占面积都是相同的这一事实。但是应当指出，由于表面活性剂的极性基具有较强的水化作用，界面层的吸附分子周围不可避免的会存在水分子，而且，此处仅考虑了表面过剩量，因此，即使吸附达到饱和，所求得的 S_{∞}值也总是大于分子的实际截面积。

表面活性物质分子在表面上的定向排列，不仅在气－液界面上存在，在其他界面上也同样。例如，在两种互不相溶的液体(如水和苯)的界面，

这种定向作用更加明显。因为活性剂分子中的非极性基团与不溶于水的液体分子的性质相似，非极性基团进入该液体的趋势更大。在固－液界面也同样存在着分子定向作用。分子的取向如何决定于液体和固体的极性，以及二者之间的相互作用。如果分子的极性基与固体表面紧密地结合，而将非极性部分朝向水中，固体表面就变成憎水性。像润滑油中的表面活性物质，是硬脂酸及其盐的极性部分与金属表面结合，碳氢链朝向油中。

采用表面张力法求出表面过剩量，虽然是十分简便而有效的方法，可是当表面活性剂含有杂质时，所测得的表面张力，其含意就有些模糊。

6.3　表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)

在图 6－1 的曲线 3 中，溶液表面张力与表面活性剂浓度关系曲线上有一特征点 a，过了 a 点以后浓度虽然继续增加，溶液表面张力却不再变化。以十二烷基硫酸钠为例，这个特征浓度大约为 0.008 $mol\cdot dm^{-3}$。从图 6－3 中还可以看出，在这一点附近，十二烷基硫酸钠溶液的其他物理化学性质也都有一个突变现象。实验证明，几乎所有表面活性剂都有这一特征浓度。凡是浓度低于此值时，其摩尔电导率、渗透压等性质基本上与一般强电解质相似。这是可以理解的，因为十二烷基硫酸钠在水中解离为钠离子和十二烷基硫酸根离子，像氯化钠在水中解离为钠离子和氯离子是一样的。过了 a 点以后，即使增加活性剂的浓度，溶液的渗透压也不会有明显升高，这就意味着离子数目不再增加。这个现象可以简单解释为：当溶液中表面活性剂浓度增加时，这种具有憎水和亲水基团的活性分子，就会被吸附到气－液界面，而且是定向排列。活性分子在表面上聚集的结果，使表面张力降低。当溶液浓度增加到一定值时，表面就被一层定向排列的分子所覆盖。这时，即使再增大溶液的浓度，表面上也不能再容纳更多的分子，表面浓度达到最大值(Γ_∞)，因此表面张力不会再降低。若继续增大体系的浓度，溶液内部将发生聚集，活性剂分子形成疏水基团朝内，亲水基团朝向水柜的聚集体，这样可使界面能降到最低。这种聚集体称为胶束。开始大量形成胶束时的表面活性剂浓度称为临界胶束浓度，用 CMC 来表示。

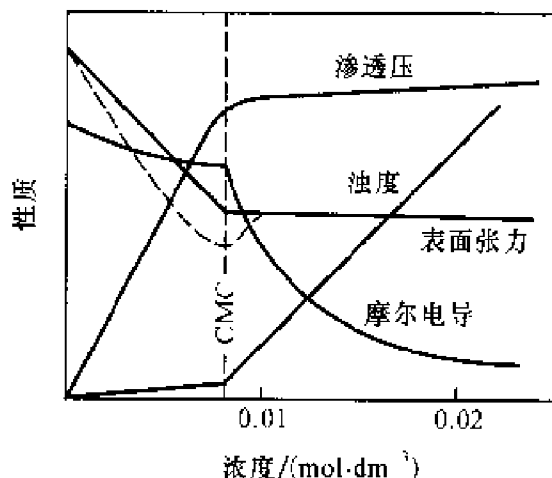


图 6－3　十二烷基硫酸钠溶液的物理性质

胶束的理论是从研究离子型表面活性剂开始的，现已证实非离子型表面活性剂也可以形成胶束。离子型表面活性剂胶束是由表面活性离子缔合而成，由于部分反离子呈扩散状分布，所以该类胶束是带电的，有时称其为胶体电解质。非离子型表面活性剂胶束也是由表面活性分子缔合而成，但不属于胶体电解质。由于表面活性剂都是通过缔合而成胶束，所以这种溶液统称为缔合胶体，或胶束溶液。

表面活性剂浓度达到 CMC 时，水的表面张力降到最低，通常用 σ_{CMC} 表示。CMC 和 σ_{CMC} 是表面活性剂的两个重要参数，可用前者衡量表面活性剂降低表面张力的效率，而用后者衡量表面活性剂降低表面张力的效能。

CMC 可以通过各种物理性质的突变来确定。但是由于实验方法的不同，所得 CMC 值往往难于完全一致。但是突变点总是落在一个很窄的浓度范围内。表 6－1 示出了几种类型表面活性剂的 CMC 值。可以看出，CMC 值与活性剂的结构密切相关，其规律如下：

(1) 疏水基相同时，直链非离子型表面活性剂的 CMC 大约比离子型表面活性剂小两个数量级。

(2) 同系物中，不论是离子型的还是非离子型的活性剂，疏水基的碳原子数目越多，CMC 值就越低。可以看出，对于直链的离子型表面活性剂，具有同一个亲水基团的同系物，疏水基每增加两个碳原子，CMC 值约降低为原来的 1/4。对于直链非离子型活性剂，每增加两个碳原子，其 CMC 值约降低到原来数值的1/10。根据经验总结，对于直链的活性剂，

表 6-1 某些表面活性剂的临界胶束浓度

表面活性剂	温度 ℃	临界胶束浓度 ($mol \cdot L^{-1}$)	表面活性剂	温度 ℃	临界胶束浓度 ($mol \cdot L^{-1}$)
$C_8H_{17}SO_4Na$	40	0.14	$C_{12}H_{25}O(EO)_3H$	25	5.2×10^{-5}
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	40	0.033	$C_{12}H_{25}O(EO)_4H$	25	6.4×10^{-5}
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	40	0.0087	$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	20	8.7×10^{-5}
$C_{14}H_{29}SO_4Na$	40	0.0024	$C_{12}H_{25}O(EO)_7H$	25	8.2×10^{-5}
$C_7H_{15}CH(C_6H_{13})SO_4Na$	25	0.0097	$C_{12}H_{25}O(EO)_8H$	25	1.1×10^{-4}
$C_{16}H_{33}SO_4Na$	40	0.00058	$C_{12}H_{25}O(EO)_{12}H$	23	1.4×10^{-4}
$C_{16}H_{33}SO_4Na$	25	0.000165	$C_{13}H_{27}O(EO)_8H$	25	2.7×10^{-5}
$C_8H_{17}O(EO)_6H$	25	0.0099	$C_{14}H_{29}O(EO)_8H$	25	9.0×10^{-6}
$C_{10}H_{21}O(EO)_6H$	25	0.0009	$C_{15}H_{31}O(EO)_8H$	25	3.5×10^{-6}
$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	20	0.000087	$C_{12}H_{25}CH(SO_4Na)C_3H_7$	25	0.00172
$C_{12}H_{25}O(EO)_4H$	25	0.00004	$C_{10}H_{21}CH(SO_4Na)C_5H_{11}$	25	0.00235
$C_{12}H_{25}O(EO)_7H$	55	0.000017	$C_8H_{17}CH(SO_4Na)C_7H_{15}$	25	0.00425
$C_{12}H_{25}O(EO)_7H$	25	0.00005	$C_8H_{17}OCOCH_2$—$C_8H_{17}OCOCH$—SO_3Na	25	0.00068
$C_{12}H_{25}O(EO)_7H$	55	0.00002	$C_4H_9CH(C_2H_4)CH_2OCOCH_2$—$C_2H_4CH(C_2H_4)CH_2OCOCH(SO_3Na)$	25	0.025
$C_{14}H_{29}O(EO)_6H$	25	0.00001	$C_5F_{11}COOK$		0.5
$C_{16}H_{33}O(EO)_6H$	25	0.000001	$C_7F_{15}COOK$		0.027
$C_8H_{17}O(EO)_6H$	25	0.0099	$C_9F_{19}COOK$		0.0009
$C_{12}H_{25}COOK$	40	0.0125	$H(CF_2)_{10}COONH_4$		0.009
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	40	0.014	$C_{12}H_{25}SO_4Li$	25	0.0088
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	40	0.0086	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	25	0.0082
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	40	0.014	$C_{12}H_{25}SO_4K$	40	0.0082
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	25	0.016	$C_{12}H_{25}SO_4Cs$	40	0.0082
$C_{12}H_{25}C_5H_5NCl$	25	0.017			
$C_{12}H_{25}C_5H_5NBr$	25	0.011			
$C_{12}H_{25}C_5H_5NCl$	25	0.0053			
$C_{12}H_{25}O(EO)_2H$	25	3.3×10^{-5}			

CMC 值与疏水基碳原子数目的关系可由下式表示：

$$\lg CMC = A + Bn \tag{6-7}$$

式中，n 为碳原子数目，A 和 B 为经验常数，其值随活性剂结构及温度而异。表 6-2 示出了部分表面活性剂的 A 和 B 值，显然，A 值无一定规律，对于 1-1 价离子型表面活性剂，B 值为 0.3 左右，而非离子型的 B

值为 0.5 左右。

表 6－2　一些表面活性剂的 A、B 值

表面活性剂系列	温度/℃	A	－B
羧酸钠	20	1.85	0.30
羧酸钾	25	1.92	0.29
正烷基硫酸钠(钾)	25	1.51	0.30
正烷基苯磺酸钠	25	1.68	0.29
正烷基氯化铵	25	1.25	0.27
溴化正烷基三甲铵	25	1.72	0.30
氯化正烷基三甲铵(加盐)	25	1.23	0.33
溴化正烷基吡啶	30	1.72	0.31

疏水链中苯环的作用要比六个—CH_2 基小得多，一个邻近头基的苯环对 CMC 的贡献大约相当于 3.5 个—CH_2 基。

(3) 疏水基碳链长度相同而化学组成不同时，CMC 存在显著差别。碳氢表面活性剂的 CMC 远大于相同碳链长度的碳氟表面活性剂，如全氟辛基磺酸钠的 CMC 为 8.0 $mmol \cdot L^{-1}$，与十二烷基磺酸钠相当，而辛基磺酸钠的 CMC 仅为 0.16 $mol \cdot L^{-1}$，显然，一个 CF_2 基团对 CMC 的贡献大约相当于 1.5 个—CH_2 基团。

(4) 亲水基相同，疏水基碳原子数亦相同，疏水基中含有支链或不饱和键时，会使 CMC 升高。

(5) 疏水基相同时，离子型表面活性剂的亲水基团对 CMC 值影响较小，同价反离子交换对 CMC 影响很小。但二价反离子取代一价反离子，则使 CMC 显著降低，如 25℃ 时，$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的 CMC = 0.0081 $mol \cdot L^{-1}$，当反离子为 Ca^{2+} 时，其 CMC = 0.0026 $mol \cdot L^{-1}$。

(6) 聚氧乙烯类非离子表面活性剂的氧乙烯数目 m 增多，使 CMC 稍有升高。CMC 与氧乙烯数目的关系符合下式：

$$\lg \mathrm{CMC} = A' + B'm \tag{6-8}$$

式中，A'、B' 为经验常数，其值随疏水基及温度而异。

环境条件对表面活性剂的 CMC 影响也很显著，这里分以下三个方面讨论。

(1) 温度　众所周知，离子型表面活性剂在水中的溶解度随温度的升高而慢慢增加，但达到某一温度以后，溶解度迅速增大，这一点称为

Krafft 点，此点的温度叫做临界溶解温度，以 T_k 表示。T_k 是离子型表面活性剂的溶解度 - 温度曲线与 CMC - 温度曲线的交叉点，在 T_k 时，表面活性剂的溶解度等于其 CMC。显然，胶束只存在于 T_k 以上温度。图 6-4 示出了十二烷基硫酸钠的溶解度及 CMC 与温度的关系。

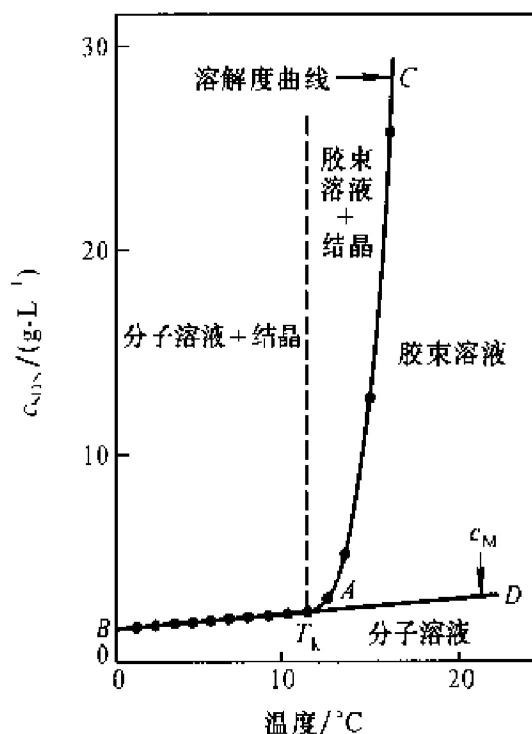


图 6-4　十二烷基硫酸钠 - 水体系在 Krafft 点附近的相图

对于非离子型表面活性剂却不然，加热一个透明的非离子型表面活性剂溶液，到达某一温度时，溶液会突然变浑，这就意味着温度升高会使溶解度下降。溶液出现浑浊时的温度被称为该表面活性剂的"浊点"。产生这种现象的原因是非离子型表面活性剂的极性基团一般是羟基(—OH)和醚键(—O—)，这些亲水基团在水中不解离，所以亲水性很弱，要有多个—OH 基或醚键才行。因此，非离子表面活性剂中聚氧乙烯数目越多、醚键越多，亲水性就越大，也就越容易溶于水。在水溶液中的聚氧乙烯基团呈曲折型，亲水的氧原于位于链的外侧，有利于氧原子和水分于通过氢键面结合。但是这种结合并不牢固，在升高温度或溶入盐类时，水分子就有脱离的倾向。因此，随着温度的升高，离子型活性剂的亲水性下降，溶解度变小，甚至从溶液中析出而转为不溶于水的浑浊液，即在浊点以上不溶于水，在浊点以下溶于水。在憎水基团相同时，聚氧乙烯基团

越多，浊点就越高。例如，壬基酚聚氧乙烯醚（OP 型）的 2% 溶液，有 9 个氧乙烯基团的浊点约为 50℃；10 个基团的约在 65℃；11 个基团的在 75℃ 以上。因此，"浊点"可以衡量非离子表面活性剂的亲水、憎水性。

从以上的讨论可以看出，非离子型表面活性剂的溶解度与离子型表面活性剂不同，随着温度上升而下降，所以，CMC 也是随着温度的上升而降低。

（2）电解质　将强电解质加入表面活性剂溶液中，能降低活性剂的 CMC 值。一般来说，对离子型活性剂的影响尤为显著。在这里起决定作用的是带有与表面活性离子相反电荷的离子，即反离子。反离子的价数愈高，影响愈显著。通常，lg CMC 随 lg c_i（c_i 代表反离子浓度）成直线下降，此直线的斜率就是胶束的反离子结合度。电解质影响离子型表面活性剂 CMC 的机理是：外加电解质压缩胶束周围的双电层，使更多的反离子与胶束结合，削弱了表面活性离子间的电性排斥作用，因而有利于胶束形成。反离子的价数越高，水合半径越小，降低 CMC 的能力越强。同价离子对 CMC 影响相差不大，但也有一定规律，如一价阳离子使阴离子表面活性剂 CMC 下降的强度次序为：$Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$。

电解质对非离子型表面活性剂的 CMC 影响的机理与对离子型的不同，它主要是通过与溶剂相互作用而影响溶液的有效浓度，导致 CMC 降低。这种降低远不如离子型的显著，只有电解质浓度较高时才能观察到。

（3）有机物　有机物的影响比较复杂，很难找出规律。长链的极性有机物对表面活性剂的 CMC 值影响很显著。例如，醇、酸、胺等化合物，随着碳氢链的增长，活性剂的 CMC 值下降。在十四烷基羧酸钾溶液内，加入三种醇，其结果见图 6－5。醇的碳原子数愈多，对 CMC 值的影响也显著。可是醇类对非离子型的表面活性剂影响正好相反。例如，$C_{12}H_{25}O(CH_2-CH_2O)_{23}H$ 的 CMC 值为 $9.1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$，随着乙醇量的增加，它的 CMC 值继续上升。有机物对 CMC 值的影响很复杂，目前原因尚不清楚，故无明确的结论。

（4）不同表面活性剂　在一种表面活性剂溶液中加入与其相同类型的表面活性剂（即同系物），混合溶液的 CMC 介于两单一表面活性剂的 CMC 之间，但更接近于表面活性高的那一组分。对于两种非离子表面活性剂同系物混合溶液，或体系中含有过量中性电解质的离子型表面活性剂混合溶液，其 CMC_T 可通过下式计算：

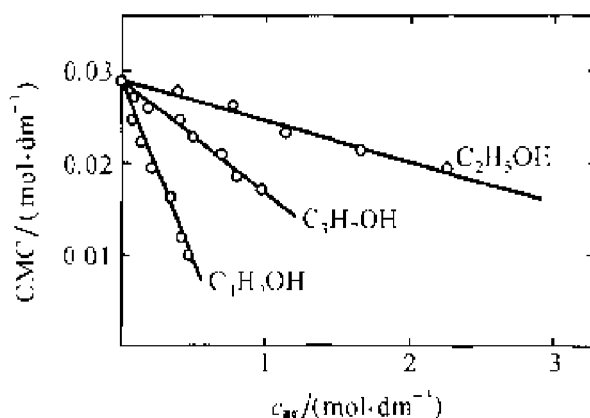


图 6-5 乙、丙、丁醇对十四烷基羧酸钾溶液的 CMC 值的影响

$$1/\mathrm{CMC}_T = x_1/\mathrm{CMC}^\circ{}_1 + x_2/\mathrm{CMC}^\circ{}_2 \qquad (6-9a)$$

式中，x_1 和 x_2 分别是第一和第二种表面活性剂的摩尔分数，$\mathrm{CMC}^\circ{}_1$ 和 $\mathrm{CMC}^\circ{}_2$ 分别是两种表面活性剂各自单组分水溶液的 CMC。如果离子型表面活性剂混合溶液中不存在过量中性电解质，必须考虑表面活性剂反离子在胶束上的结合度(k_g)，式(6-9a)应变为

$$\mathrm{CMC}_T^{-(1+k_g)} = x_1(\mathrm{CMC}^\circ{}_1)^{-(1+k_g)} + x_2(\mathrm{CMC}^\circ{}_2)^{-(1+k_g)} \qquad (6-9b)$$

如果相互混合的两表面活性剂，一种是离子型，而另一种是非离子型，那么混合体系的 CMC 有时会显著低于任何一种表面活性剂的单独溶液。说明这种表面活性剂复配具有增效作用。

将两种荷电符号相反的表面活性剂混合，会使体系的 CMC 显著降低，其增效作用远大于离子型与非离子型表面活性剂的混合体系。例如，$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ 与 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 按摩尔比 1∶1 混合，溶液的 CMC_T 可降至 0.000 04 mol·L⁻¹，仅为前者的 0.001 3 倍，后者的0.002 5倍。

(5) 水溶性大分子[5] 具有一定疏水性的大分子加入到表面活性剂溶液中，往往导致表面张力等温线出现两个转折点。第一个转折点对应的表面活性剂浓度小于 CMC，第二个转折点对应的表面活性剂浓度大于 CMC。通常认为，这是表面活性剂与大分子形成复合物所致，大分子的疏水性越强，复合物越容易形成。当表面活性剂浓度达到第一个转折点时，表面活性剂-大分子复合物开始形成，此时的表面活性剂浓度称为临界聚集浓度，以 cac 表示；表面活性剂浓度继续增大，表面活性剂与大分子的结合达饱和，正常胶束开始形成，表面张力出现第二个转折点。此

时,体系中表面活性剂单体、胶束、大分子和表面活性剂-大分子复合物平衡共存。但水溶性较强的离子型大分子对与其电荷同性的表面活性剂CMC的影响较小,有时使表面活性剂的CMC稍有降低。相似于无机电解质,此时起作用的主要是反离子。如果电荷相反的大分子和表面活性剂混合,两者则主要以静电力发生相互作用,显著影响表面活性剂的CMC值。

6.4　表面活性剂聚集体的微观性质

胶束形成的机理不像稀溶液中表面活性剂单体吸附于界面那样清楚。通常认为,在水溶液中,表面活性剂由稀溶液的完全无序状态自发地向有序的胶束聚集体变化,是由于表面活性剂分子的非极性基团之间的疏水作用,导致体系的"冰山结构"破坏,水结构减少,引起体系的吉布斯函数降低所致。所以说,胶束形成是一种熵驱动过程。[1,5]

胶束的形状也是多年来存在争议的问题,Hartely认为胶束是球状的,碳氢链指向球心,极性基团构成球的表面,其大小在胶体分散体系之间,它的表面性质为极性基所决定。球形模型主要的实验依据是:(1)胶束的CMC与非极性基团的性质有关,而与亲水基团性质关系不大,而且胶束的结构没有出现晶格排列的特征。(2)胶束的大小主要由活性分子的非极性部分所决定。(3)胶束中心的碳氢链是液态,将微溶于水的甲基橙加溶于十二烷基硫酸钠溶液,可以得到深红色溶液。如果胶束内部是固态,就没有这种现象,所以内部应是无序液态。

有人认为,球形模型存在不少问题,例如要把所有碳氢链都容纳在极性基的球面以内,是难于办到的。碳氢链不可避免地要与水分子接触,并且假定球内部碳氢链是相互交叠的,而事实上碳氢链之间存在斥力,相互间最短距离不得小于0.5nm。Hartely还把球内部看成是液体状态,这也是难以想象,因为极性基已有序排列于胶束表面,而内部却是无序排列,这种可能性似乎不大。

MacBain认为胶束是层状结构,由两层结构组成,在水中极性基团向外,而非极性基团整齐地定向排列,此模型的依据是X射线的衍射实验结果,而且此结构已为流动双折射实验所证实。根据Bragg公式可计算出长距离间隔和短距离间隔,加入像苯一类的油溶性物质以后,可以看到

长距离间隔的增大，这说明被加溶的物质存在于胶束的两层之间，而且长间隔随加溶物质的量成线性增大。这个模型虽有实验依据，但也有一些缺陷，例如在两层的边缘上碳氢基团仍然与水相接触，这不符合能量最低原则。同时每一对平板层之间距离比较远，靠什么力使之联接在一起？这个问题尚需进一步探讨。

Debye从光散射实验结果推断胶束是圆柱型的结构，这既符合X射线的实验结果，又克服了边缘结构的矛盾。在活性剂浓度较稀时，圆柱体比较短，接近于圆形，随着浓度的增加，圆柱体逐渐加长，最后就成了网状结构，甚至形成凝胶。

现在一般认为[6]，表面活性剂溶于水后，当其浓度小于CMC时，表面活性剂已存在几个分子的聚集体，常称其为预胶束。由于预胶束的数量少，缔合数小，而且不稳定，所以对溶液性质的影响很小，可以不予考虑。浓度超过CMC值以后，表面活性剂自发聚集成胶束。如果体系中不含添加剂，表面活性剂浓度大于CMC不多时，形成的胶束一般为球型；表面活性剂浓度大于十倍CMC时，往往有棒状、盘状等不对称形状的胶束形成。胶束由球状向棒状转化时所对应的表面活性剂浓度，被称为第二临界胶束浓度。若体系存在添加剂，如无机盐等，即使表面活性剂浓度没有大于十倍的CMC，有时也可能形成不对称形状的胶束[7]。目前，人们已发现，随表面活性剂浓度增大，不仅有层状、柱状胶束形成，而且有绕性的蠕虫状胶束等多种聚集体形成，几种常见的表面活性剂聚集体形状见图6－6。

在一定条件下，体系吉布斯函数降至最低时，表面活性剂聚集成具有一定大小的胶束，形成热力学稳定的体系。胶束的大小可用聚集数表示。所谓胶束聚集数是指一个胶束所具有的表面活性剂单体数目，以N示之。在表面活性剂浓度处于CMC附近时，离子型表面活性剂的N值一般在100以内，而非离子表面活性剂的N值较大，可达几百，甚至上千。表6－3列出了部分表面活性剂的N值。

由表6－3可以得出一普遍规律：在水介质中，表面活性剂与水之间的相容性愈差，则其胶束聚集数愈大。对于同系物而言，疏水基变化对N值的影响远大于亲水基，疏水基碳原子数越多，N值越大；对于聚氧乙烯类非离子表面活性剂，疏水基相同时，N值随氧乙烯基数目增多而减小。加中性电解质于离子型表面活性剂溶液中，可以压缩胶束的扩散双电层，减少表面活性离子之间的静电斥力，使更多的表面活性剂单体进入

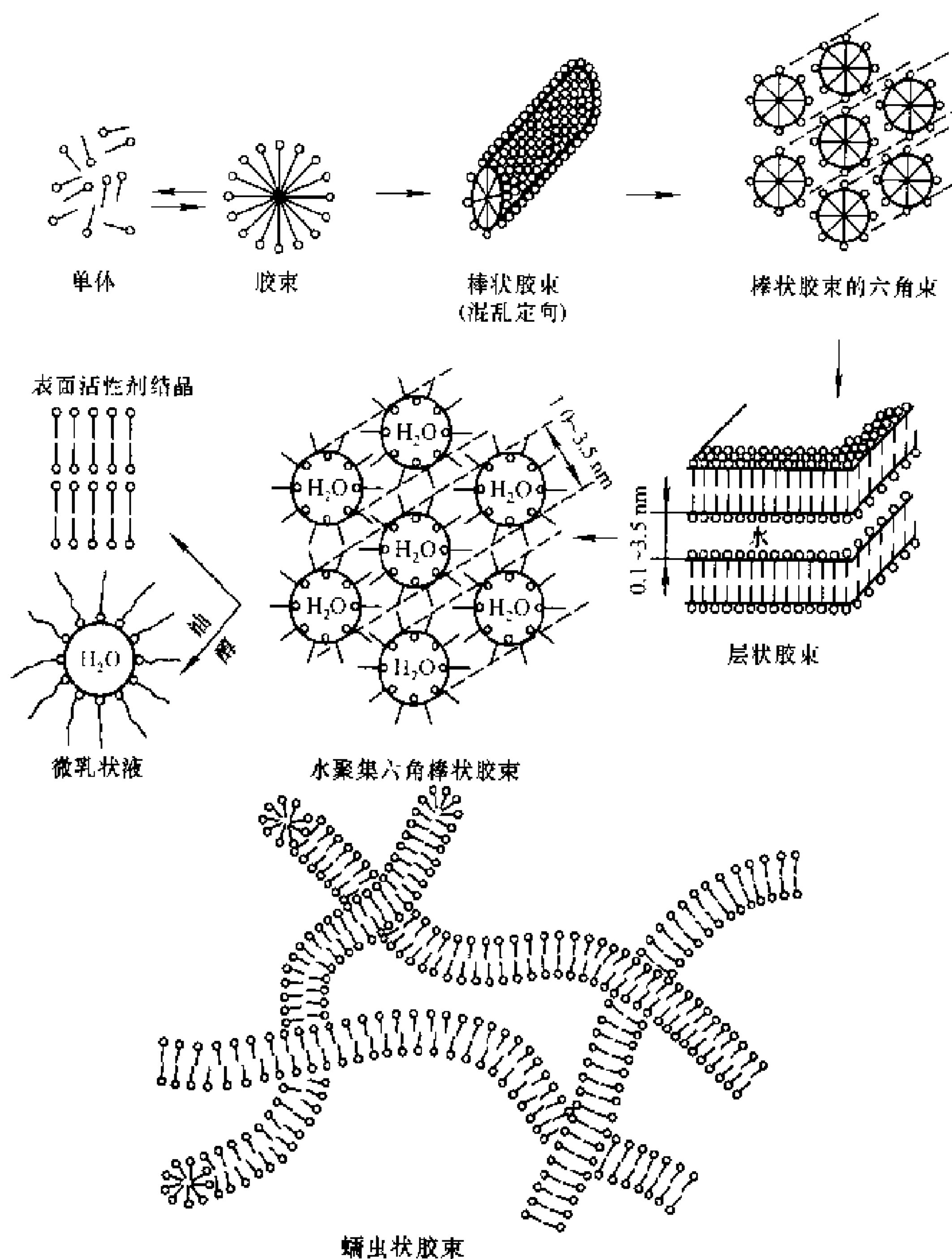


图 6-6 表面活性剂溶液中各种聚集体形状示意图[7]

胶束中,因而 N 值增大。电解质浓度越大,N 值越高。水溶性大分子的加入往往使 N 值减小,这已有荧光探针及流变学测定所证实。[8]

表 6-3　部分常用表面活性剂的胶束聚集数[1,5]

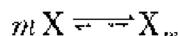
表面活性剂	温度/℃	N	表面活性剂	温度/℃	N
$C_8H_{17}SO_4Na$	23	20	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	25	70
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	23	50	$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	25	55.5
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	23	71	$C_{14}H_{29}N(C_2H_5)_3Br$	25	55
$(C_8H_{17}SO_4)_2Mg$	23	51	$C_{14}H_{29}N(C_4H_9)_3Br$	25	35
$(C_{10}H_{21}SO_4)_2Mg$	60	103	$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	15	140
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Mg$	60	107	$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	25	400
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	25	89	$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	35	1400
(0.01 mol/L NaCl)			$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	45	4000
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	25	102	$C_{12}H_{25}O(EO)_8H$	25	123
(0.03 mol/L NaCl)			$C_{12}H_{25}O(EO)_{12}H$	25	81
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	25	105	$C_{12}H_{25}O(EO)_{18}H$	25	51
(0.05 mol/L NaCl)			$C_{12}H_{25}O(EO)_{33}H$	25	40
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	25	112	$C_{10}H_{21}O(EO)_6H$	35	260
(0.1 mol/L NaCl)			$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	35	1 400
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	25	36	$C_{14}H_{29}O(EO)_6H$	34	16 600
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	25	50			

温度对离子型表面活性剂的 N 值影响较小，但对非离子表面活性剂的 N 值影响显著，N 值随温度升高而增大。

尽管胶束溶液的研究已有近 70 年的历史了，先后提出了精确分子模型、嵌块模型和晶格模型等，使得胶束结构的研究逐渐深入、细致[9]，但即使很复杂的模型也难以真实地体现胶束的结构。较为简单的、经典的胶束模型将胶束描述为由几十到几百个单体构成的球状聚集体，球的半径近似等于表面活性剂碳氢链伸展时的长度。胶束就像一个裹着极性"外衣"的油滴，即内核由碳氢链组成，外面是极性表面。离子型表面活性剂胶束的极性基团与缔合的反离子处于紧密的 Stern 层，部分反离子被束缚在剪切面上，还有一部分反离子处于外层。

6.5　表面活性剂胶束形成热力学

在水溶液中表面活性剂单体与胶束之间的热力学平衡由下式表示：

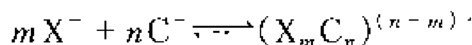


$$mX \rightleftharpoons X_m$$

式中，X 代表在溶液中简单的表面活性剂分子，m 是一个胶束中的分子数。若令$[X_m]$为胶束的浓度，$[X]$为简单分子浓度，则平衡常数为

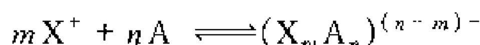
$$K=\frac{[X_m]}{[X]^m}$$

这种表示方式，对非离子型表面活性剂比较合适。对于离子型表面活性剂，外加电解质的离子浓度对平衡有影响。若令$[C^+]$和$[A^-]$分别代表外加电解质的阳离子和阴离子的浓度，对于阴离子型活性剂，其平衡关系为



$$mX^- + nC^+ \rightleftharpoons (X_mC_n)^{(n-m)+}$$

对于阳离子型表面活性剂为



$$mX^+ + nA^- \rightleftharpoons (X_mA_n)^{(n-m)-}$$

为了计算生成胶束的热力学函数，可以假设溶液中有三个成分：水(1)、活性剂(2)、外加盐(3)。外加盐中有一种离子与活性剂离子相同，这里可以把胶束看成从溶液中分离出来的另一个“相”，胶束是由活性剂分子中的非极性基的碳氢链缔合而成，所以在胶束内没有水分子。活性剂分子在溶液中和在胶束中，其间存在平衡，所以它们的化学势相等，即

$$\mu_2^\alpha=\mu_2^\beta$$

μ_2^α 为胶束中活性剂的化学势，μ_2^β 为活性剂分子在水溶液中的化学势，则

$$d\mu_2^\alpha=d\mu_2^\beta$$

令 x_2 为活性剂在溶液里的摩尔分数，x_3 为外加盐的摩尔分数，由于胶束中没有水分子，所以

$$\mu_2^\alpha=\mu_2^\alpha(T,p)$$
$$\mu_2^\beta=\mu_2^\beta(T,p,x_2,x_3)$$

因此

$$\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial T}\right)dT+\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial p}\right)dp=\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial T}\right)dT+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial p}\right)dp+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)dx_2+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)dx_3$$

$$\left[\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial T}\right)-\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial T}\right)\right]\mathrm{d}T=\left[\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial p}\right)-\left(\frac{\partial\mu_2^\alpha}{\partial p}\right)\right]\mathrm{d}p$$
$$+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)\mathrm{d}x_2+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)\mathrm{d}x_3$$
$$-\left(\frac{H_2^\alpha-H_2^\beta}{T}\right)\mathrm{d}T-(V_2^\beta-V_2^\alpha)\mathrm{d}p$$
$$+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)\mathrm{d}x_2+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)\mathrm{d}x_3$$

此处，H_2、V_2 都是组分 2 的偏摩尔量，令 $\Delta H_m=(H_2^\alpha-H_2^\beta)$，在等压下：

$$-\frac{\Delta H_m}{T}=\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)+\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)\left(\frac{\partial x_3}{\partial T}\right)$$

假设活性剂及外加盐都是 1－1 型，例如十二烷基硫酸钠及氯化钠，氯离子与胶束无关。令 x_2^- 代表总的钠离子浓度，x_3 为氯化钠的摩尔分数，x_2 为活性剂的摩尔分数，于是

$$x_2^- = x_2 + x_3 \qquad (\text{阳离子})$$
$$x_2^- = x_2 \qquad (\text{阴离子})$$

将离子型表面活性剂作为电解质考虑：

$$(x_{2\pm})^2=x_2(x_2+x_3)=x_2^2+x_2x_3$$

在理想条件下：

$$\mu_2^\beta=\mu_2^\ominus+RT\ln(x_{2\pm})^2=\mu_2^\ominus+RT\ln(x_2^2+x_2x_3)$$
$$\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_2}\right)=RT\frac{2x_2+x_3}{x_2^2+x_2x_3}$$
$$\left(\frac{\partial\mu_2^\beta}{\partial x_3}\right)=RT\frac{x_2}{x_2^2+x_2x_3}$$

所以

$$-\frac{\Delta H_m}{T}=\left[\frac{2x_2+x_3}{x_2^2+x_2x_3}\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p+\frac{x_2}{x_2^2+x_2x_3}\left(\frac{\partial x_3}{\partial T}\right)_p\right]RT$$

现在考虑两种情况：

(1) 若为纯活性剂溶液，$x_3=0$，则

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2}=\frac{2}{x_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_p=2\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p$$

式中,x_2 是活性剂平衡时的浓度,也就是临界胶束浓度,所以

$$\Delta H_m=-2RT^2\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{6-10a}$$

$$\Delta S_m=-2RT\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{6-10b}$$

(2) 有大量外加盐存在时,$x_3 \gg x_2$,当 x_3 不变时,则

$$-\frac{\Delta H_m}{RT^2}=\frac{x_3}{x_2 x_3}\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)=\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p$$

即

$$\Delta H_m=-RT^2\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{6-11a}$$

$$\Delta S_m=-RT\left(\frac{\partial \ln[\mathrm{CMC}]}{\partial T}\right)_p \tag{6-11b}$$

ΔH_m 是胶束生成热,它是形成胶束过程中的重要热力学基本数据。由于 ΔH_m 的数值较小,用一般量热计测量误差较大,但可用较先进的微量热技术直接测量。如果通过测定不同温度下的 CMC 值,应用上式计算得到 ΔH_m 值,是一种较为简便的方法。但是,当表面活性剂的 CMC 值随温度变化的幅度不大时,此法的误差也较大。除此之外,还应当考虑到表面活性剂的单体浓度和外加离子的同离子效应对活度的影响以及温度变化对胶束聚集数的影响。因为在热力学推导过程中,都没有把这些影响估算在内。

表 6-4 列出了部分表面活性剂胶束的生成热,由此可见,在较低温度下,$\Delta H_m>0$。大多数胶束的生成热 $\Delta H_m<0$,说明胶束形成是放热过程。当温度升高时,ΔH_m 会随温度上升而减少,以致有些表面活性剂在很窄的温度范围内,$\Delta H_m=0$,如十二烷基磺酸钠在 25℃时,ΔH_m 接近于零。

表 6-4 水介质中部分表面活性剂胶束的生成热

化合物	温度/℃	ΔH_m/ (kJ·mol^{-1})	化合物	温度/℃	ΔH_m/ (kJ·mol^{-1})
R_8SO_4Na	25	3.344	$R_{11}COOK$	25	10.868
$R_{10}SO_4Na$	25	2.09	$R_{11}COOK$	25~35	−4.18
$R_{12}SO_4Na$	5	3.344	$R_{11}COOK$	35~45	−10.032
$R_{12}SO_4Na$	25	2.508	$R_{11}COOK$	50	0
$R_{12}SO_4Na$	25~30	−4.18	$R_{11}COOK$	60~80	−20.9
$R_{12}SO_4Na$	35~45	−7.524	$R_{13}COOK$	25~35	−4.18
$R_{12}SO_4Na$	40~60	−7.942	$R_{13}COOK$	35~45	−4.18
$R_{14}SO_4Na$	35~45	6.27	$R_{13}COOK$	60~80	−9.36
$R_{14}SO_4Na$	60~80	−22.99	$R_{12}NH_3Cl$	35	−5.434
$R_{10}SO_3Na$	25~35	−2.09	$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_3$	40	13.794
$R_{10}SO_3Na$	35~45	−5.852	$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_3$	25	13.794
$R_{10}SO_3Na$	60~80	12.54	$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{12}CH_3$	10	13.794
$R_{12}SO_3Na$	25~30	0	$C_7H_{15}COO(CH_2CH_2O)_{7.6}CH_3$	25	10.032

随着研究的深入,对胶束化作用热力学提出了多种处理方法,其中拟相模型和质量作用模型较为成熟和简便。这里以拟相模型为例,简单介绍如下:[9]

拟相模型把胶束溶液作为两相处理,视 CMC 为未缔合表面活性剂的饱和浓度,相分离就在 CMC 时开始发生。即将胶束形成过程视为表面活性剂以缔合态的新相从溶液中分离出来的过程,那么,可假设恒温条件下胶束状态表面活性剂处于标准状态,即 $\mu_m = \mu_m^\ominus$。

对于非离子表面活性剂体系,单体表面活性剂的化学势为

$$\mu_s = \mu_s^\ominus + RT\ln a_s = \mu_s^\ominus + RT\ln f_s x_s \qquad (6-12a)$$

式中,$\mu_s^\ominus$ 为溶液中表面活性剂单体的标准态化学势,f_s 和 x_s 分别是表面活性剂单体的活度系数和摩尔分数。

在临界胶束浓度 X_s^c 时,水相中表面活性剂的化学势与胶束相中表面活性剂的化学势相等:

$$\mu_s^c = \mu_m^\ominus = \mu_s^\ominus + RT\ln f_s X_s^c \qquad (6-12b)$$

此时,相分离出现,该浓度即为临界胶束浓度,以摩尔分数表示之,可写为 $X_s^c = X_{CMC}$。

假设 $f_s = 1$,则 1 mol 表面活性剂从水相转移到胶束相的标准摩尔吉

布斯函数变化为

$$\Delta G_m^\ominus = \mu_m^\ominus - \mu_s^\ominus = \mu_s^\ominus + RT\ln X_s - \mu_s^\ominus = RT\ln X_{CMC} \qquad (6-13a)$$

由于胶束形成时，表面活性剂浓度很稀，体系中水是大量的，则 $X_{CMC} \approx n_s / n_{H_2O}$。因此

$$\Delta G_m^\ominus = RT(\ln \mathrm{CMC} - \ln W) \qquad (6-13b)$$

式中，W 称为含水量，其单位同 CMC，均为 $mol \cdot L^{-1}$（20℃ 时为 55.40 $mol \cdot L^{-1}$）。因此测得一定温度下的 CMC 值，即可求得其胶束化过程的 $\Delta G_m^\ominus$。测得 CMC 值与温度的变化，绘制 ln CMC − T 曲线，由曲线斜率及 Gibbs－Helmholtz 方程与(6－13)式的结合式，即可求得摩尔表面活性剂单体胶束化过程的标准摩尔焓变 $\Delta H_m^\ominus$ 和标准摩尔熵变 $\Delta S_m^\ominus$：

$$\Delta H_m^\ominus = -RT^2(\partial \ln X_{CMC} / \partial T)_p \qquad (6-14)$$

$$\Delta S_m^\ominus = \frac{\Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus}{T} = -RT\left(\frac{\partial \ln X_{CMC}}{\partial T}\right)_p - R\ln X_{CMC} \qquad (6-15)$$

离子型表面活性剂形成胶束时，有 1 mol 表面活性离子从水相转移到胶束相，必然有$(1-\alpha)$mol 反离子同时进入胶束相，因此标准摩尔吉布斯函数变化为：

$$\Delta G_m^\ominus = RT\ln X_s + (1-\alpha)RT\ln X_x \qquad (6-16a)$$

式中，X_s 为表面活性离子的摩尔分数，X_x 为反离子的摩尔分数，α 为胶束的反离子解离度。无外加电解质条件下，胶束形成时，$X_s = X_x = X_{CMC}$

因此，
$$\Delta G_m^\ominus = (2-\alpha)RT\ln X_{CMC} \qquad (6-16b)$$

同理，
$$\Delta G_m^\ominus = (2-\alpha)RT(\ln \mathrm{CMC} - \ln W) \qquad (6-16c)$$

当胶束相由表面活性离子与等量反离子组成时，$\alpha = 0$，以上两式则为

$$\Delta G_m^\ominus = 2RT\ln X_{CMC} \qquad (6-16d)$$

$$\Delta G_m^\ominus = 2RT(\ln \mathrm{CMC} - \ln W) \qquad (6-16e)$$

此时，胶束化过程的焓变为

$$\Delta H_m^\ominus = -2RT^2(\partial \ln X_{CMC} / \partial T)_p \qquad (6-17)$$

6.6　胶束的加溶作用

表面活性剂在水溶液中形成胶束后，能够使原来不溶或微溶于水的物质的溶解度显著增大。这种现象叫做表面活性剂的加溶作用。加溶量应为体系含有和不含有表面活性剂胶束时，被加溶物的溶解度之差，加溶作用既不同于溶解作用，又不同于乳化作用，也不同于混合溶剂的作用，而具有以下几个特点。

(1) 表面活性剂浓度大于其临界胶束浓度，即可发生加溶作用，此时的表面活性剂浓度仍很小，并未导致溶剂的性质发生显著变化。

(2) 加溶的发生是个自发过程，加溶后被加溶物的化学势降低，使体系更趋稳定。

(3) 体系是透明的均相溶液，没有大的界面存在。加溶体系可以用不同方式达到。如在肥皂溶液内加溶某物质，可以由过饱和溶液稀释或由逐渐溶解来完成，两种过程所得结果完全相同。

(4) 通常溶解过程会使溶液的依数性有很大改变，但加溶体系的依数性变化很小，这说明加溶过程中溶质没有分解成分子或离子，而以团簇或碎片形式分散在表面活性剂胶束的某一部位。因为只有这样，体系中质点的数目才不会增多。

不同的加溶剂和加溶物(油)，加溶方式必然有所不同。对于加溶物本身而言，极性化合物比非极性化合物容易加溶，如正庚醇的加溶量比正庚烷大一倍。多环芳香族化合物比脂肪族化合物难于加溶，如萘的加溶量小于正癸烷和正丁苯。按照相似相溶的原理，加溶的方式可以分为以下几种：(1) 加溶物完全“溶”于胶束内部，非极性的碳氢化合物加溶就属于这一类。这样就能解释为什么溶质的溶解度虽然增大，而质点数目却变化不大的这一事实。通过 X 射线的实验也证明了加溶后的胶束确实是胀大了。(2) 加溶物的分子加溶于胶束的栅栏层，凡是有极性基团的有机物(如醇类、胺类等)就以这种方式加溶。(3) 加溶物以“吸附”于胶束表面的形式而被加溶，某些不易溶于水又不溶于烃类的有机物以及某些染料，都是以这种形式加溶。(4) 加溶物被包于非离子型表面活性剂胶束的聚氧乙烯“外壳”中，酚类化合物以这类形式被加溶。这是非离子型表面活性剂胶束的一种特殊的加溶方式。

加溶作用除随胶束结构的性质不同外，还取决于溶液中胶束的数目。因此它与表面活性剂形成胶束能力的大小，即与临界胶束浓度有关。所以在前节中所讨论的影响CMC值的因素，也必然会影响加溶作用。表面活性剂的加溶能力可用其单位浓度所能加溶的被加溶物的量来表示。例如，当浓度为0.5 $mol\cdot L^{-1}$时，疏水基碳原子数为9、11和13的烷基羧酸钾表面活性剂加溶乙苯能力分别为0.174、0.424和0.855 $mol\cdot L^{-1}$。加无机盐于离子型表面活性剂溶液中会使CMC值降低，胶束聚集数增大，因而也使其对烃类物质的加溶能力增强。以氯化十六烷基吡啶胶束溶液对偶氮苯的加溶为例，在0.001 $mol\cdot L^{-1}$的活性剂溶液中，加入0.1 $mol\cdot L^{-1}$的氯化钠，对偶氮苯的加溶能力将提高十倍左右。但是，无机盐会压缩离子型表面活性剂胶束的双电层，降低胶束栅栏层中分子间的斥力，使分子排列得更加紧密，因而减少了对极性物的加溶。此外，极性有机物加溶于胶束后，可增加胶束对非极性物质的加溶量；反之亦然。但若体系中已加溶了一种有机物，会使另一种极性相似的有机物的加溶量降低。[5]大分子的加入也可显著增加胶束的增溶作用，[5]由于大分子与表面活性剂在cac时形成复合物，因此增溶作用在cac<CMC时即可发生。

加溶作用的应用极为广泛，最初的加溶作用主要用于染料工业，从而促进了染料工业的发展。加溶在洗涤过程中起着非常重要的作用：非极性油污加溶于胶束内核而去掉，极性污垢加溶于胶束的栅栏层而去掉，等等。有些生理现象也与加溶作用有关，例如小肠不能直接吸收脂肪，但能通过胆汁对脂肪的加溶而将其吸收。有些有机反应必须在胶束存在下才能进行，胶束起着催化剂的作用，称为胶束催化。胶束催化不仅可以显著改变反应速率，而且成为模拟酶催化的最佳体系。[10]

6.7 表面活性剂在固体表面上的吸附

表面活性剂在固体表面上的吸附，在实际应用中具有重要意义。例如洗涤、印染、润湿等都与此现象有密切关系，尤其是化学驱油过程中，表面活性剂在地层中的吸附作用倍受重视，因为它的吸附损失是影响驱油效率和经济成本的关键问题之一。表面活性剂在固体表面上的吸附除遵循溶液吸附的一般规律外，还有许多独特之处，在此着重讨论活性剂在固体表面上吸附的特殊性。

长期以来，表面活性剂的吸附也借助于气－固吸附的理论和公式来处理，其结果总是难以令人信服。20 世纪 80 年代以来，先后提出非均质表面的二维聚集模型、胶束排斥模型等。朱步瑶教授等人将二阶段吸附模型与质量作用模型相结合，导出了适用于表面活性剂吸附的通用等温线公式。[13]此理论可以处理表面活性剂在固体表面上的三类吸附等温线：第一类，如十二烷基羧酸钠在硫酸钡表面上的吸附等温线。如图 6－7 所示，显然，这相似于 Langmuir 单分子层吸附（简称为 L 型）。但是，从实验结果得到的每个分子所占面积，要比分子本身的截面积大得多，这大概是由于分子间相互排斥所致。一般长链烷基羧酸盐都属于这种类型。第二类，为 S 型，如十二烷基溴化吡啶（DPB）和十二烷基硫酸钠（SDS）在 Al_2O_3 上的吸附。此类吸附等温线的特点是，在表面活性剂浓度低时，吸附量很小，且随浓度增大上升很慢，当表面活性剂达一定浓度后吸附量陡升，然后又趋于极限值，如图 6－8 所示的吸附等温线。第三类吸附等温线为 LS 型，又称为双平台型，如十二烷基氯化铵（DAC）在 Al_2O_3 上的吸附属于这种类型。此类吸附等温线的特点是：在低浓度时吸附量上升很快，达第一个平台后，在一定浓度范围内，吸附量随浓度变化不大；继续增大表面活性剂浓度至某一值时，吸附量又突然上升，然后又趋于极限吸附量，形成第二吸附平台。应用通用吸附等温线公式，不仅可处理 L 型、S 型和 LS 型吸附等温线，而且可求得吸附过程中的热力学函数以及表面胶束聚集数，从而判断吸附是单分子层的还是多分子层的或是多点吸附方式。

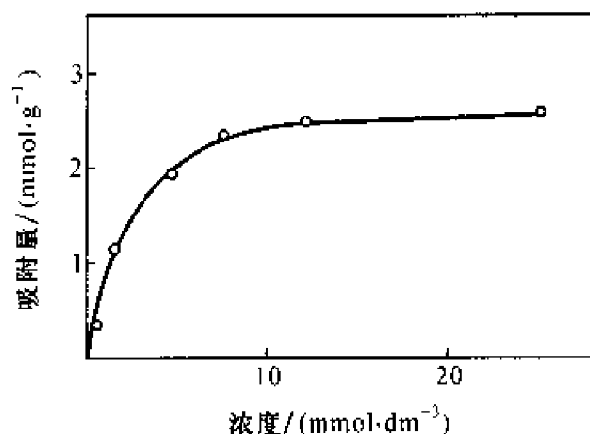


图 6－7 20℃时十二烷基羧酸钠在硫酸钡上的吸附等温线

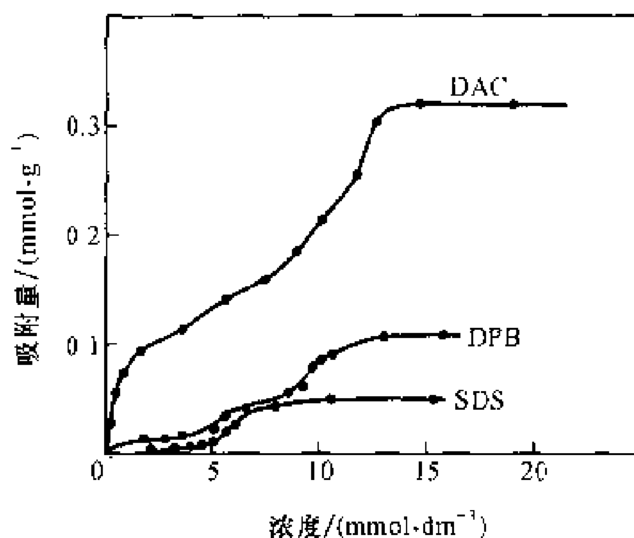


图 6-8 20℃时 SDS、DPB、DAC 在氧化铝上的吸附等温线

有些体系的吸附等温线比较复杂，如十二烷基硫酸钠和十三烷基羧酸钾在石墨上的吸附等温线，如图 6-9 所示。开始为多分子层吸附形式，到达某一浓度后，吸附量却又下降了。有人认为这种现象是由于表面活性剂浓度较大时生成胶束的缘故，使表面活性剂单体的有效浓度相对地有所减少，因此吸附量也逐渐降低。这种说法是有道理的，因为图 6-9 中曲线开始下降时相应的浓度，正好在 CMC 值附近。也有人认为最大值的出现是体系中含有杂质所致。

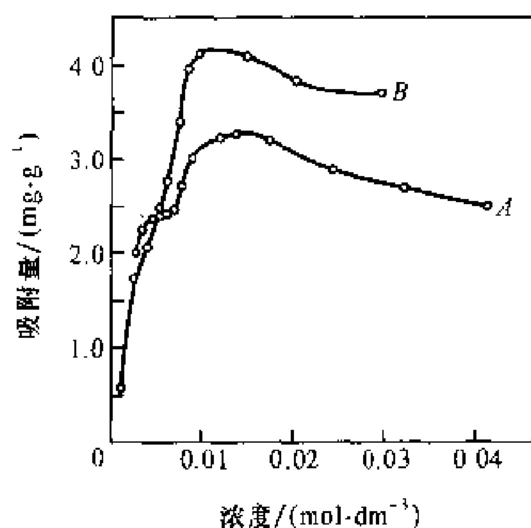


图 6-9 30℃时十二烷基硫酸钠(线 A)、35℃时十三烷基羧酸钾(线 B)在石墨上的吸附等温线

影响固体表面吸附的因素通常有以下几种：

（1）温度的影响　对于离子型表面活性剂，当温度升高时，活性剂在面体表面的吸附量降低。这是由于表面活性剂的溶解度随温度升高而增大，所以活性剂分子从固－液界面上逃逸的趋势增加。对于非离子型表面活性剂正好相反，随着温度的升高，在固体表面的吸附量增加，这是由于非离子型表面活性剂的溶解度，随温度的上升而下降，因而活性剂分子从液相跑到固－液界面上的趋势增加。

（2）表面活性剂碳氢链长度的影响　碳原子数不同的表面活性剂在固体表面上吸附量不同。一般而言，不论是离子型的，或者是非离子型的，也不论吸附剂的本身性质如何，碳氢链较长的活性剂，其吸附量总是比较高。这个规律有相当普遍意义，甚至有些固体表面的性质有很大差异，仍然符合此规律。

（3）吸附剂极性的影响　氧化铝是极性固体，炭黑是非极性固体。氧化铝在中性溶液中吸附阳离子型活性剂（如十二烷基氯化铵）的能力比阴离子型活性剂（如十二烷基硫酸钠）强。这是氧化铝表面带负电性所致。如果用硝酸钍溶液处理氧化铝，氧化铝吸附离子以后，其表固变成带正电荷的。因而，吸附十二烷基硫酸钠的量反而比吸附十二烷基氯化铵的多。可是，在炭黑表面上十二烷基硫酸钠和十二烷基氯化铵的吸附量相差甚微，而且吸附量也要比氧化铝低得多。这个现象可能是非极性基团朝向固体表面所致。表面活性剂吸附在固体表面，还可以改变分散体系的稳定性，起到保护胶体的作用。例如，AgI 溶液中加入少量 Na_2SO_4，即可使其分散度显著降低，当 AgI 溶胶中含有 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$ 时，即使加入较大量的 Na_2SO_4，AgI 溶胶仍能保持良好的分散状态。而且表面活性剂量越大，溶胶的稳定性越好。

（4）溶液的 pH 和外加盐类的影响　二氧化钛、氧化铝、钛铁矿等固体吸附剂，当 pH 增加时，对阴离子型活性剂吸附量下降，而阳离子型活性剂正好相反。产生此现象的原因，与吸附剂在溶液中的界面性质有关。这些吸附剂在 pH 高时，表面带负电，因此容易吸附阳离子型表面活性剂，在 pH 比较低时带正电，也就比较容易吸附阴离子型表面活性剂。

无机盐的存在会使活性剂的吸附等温线上的平衡浓度向低浓度区移动，外加的无机盐浓度愈大，则等温线的移动距离也愈大。这是由于外加盐类降低了活性剂的 CMC 之故。

（5）大分子的影响　由于水溶性大分子与表面活性剂竞争吸附位，

因而加入大分子后可使表面活性剂的吸附量降低。研究结果表明,羧酸盐表面活性剂中加入 0.1%的聚丙烯酰胺($M_w = 1.571 \times 10^7$,水解度为 29.7%)后,每克油砂(胜利油田)表面上吸附羧酸盐的量由 6.60 mg 降至 4.90 mg。

表面活性剂在固体表面上吸附的最大实际应用,是改变固体表面润湿性。例如,大多数矿物是亲水性的,而含量很低,在冶炼前要先设法提高其品位,靠泡沫浮选即可达到此目的。先将含有 Mo、Cu 等金属的矿苗研细成 0.1～0.01 μm 的粉末,倾入大水池内,因为矿末是亲水性的,故沉于池底。若加入表面活性剂作为捕集剂,而加入大分子作为抑制剂,当表面活性剂被吸附后,矿物表面变为憎水性。通入气体,矿末即附在气泡上,升到液面,用薄片刮走,矿渣则仍留在池底,这样就可得到高品位的矿苗。利用大分子与表面活性剂竞争吸附的特点,控制表面活性剂在矿苗上的吸附量,使之达到捕集剂的单分子覆盖度达最佳比例(一般为 5%～15%),此时气泡粘附的矿苗最多,即浮选效果最好。

在喷洒农药消灭害虫时,要求农药对植物表面的润湿性好,液体被喷洒在植物表面上易于铺开,水分挥发后,在叶子表面上留下均匀的一薄层药剂,所以在液剂农药中常有少量的表面活性剂作为润湿剂,改进药剂对植物表面的润湿性。这时表面活性剂使面体由原来的憎水表面变成亲水性表面。

6.8　表面活性剂的 HLB 值

表面活性剂的应用范围非常广泛,诸如:润湿、起泡、消泡、乳化、破乳、加溶、稳定和絮凝等等。如果要使表面活性剂起到某一种作用,如何从数以千计的表面活性剂中选择最合适者,这是一个很实际的问题。解决这一问题除了依靠经验,或者根据实验结果来确定外,也可参考 Griffin 提出的 HLB 值方法。表面活性剂是由亲水基团和亲油基团所组成,而亲水性和亲油性的强弱,是影响活性剂性能的主要因素。如在 $C_{16}H_{33}OH$ 中,—OH 基团不足以对抗 $C_{16}H_{33}$—基团的亲油性,因此它不具有乳化等性能;而 $C_{16}H_{33}OSO_3H$ 分子中的—OSO_3H 基团的亲水性能够对抗其亲油性,因而表观出良好的乳化能力。所以每一种活性剂都有一个亲水基团的亲水能力,并对亲油基团的亲油能力具有一定的平衡关系,这种关系

称为亲憎平衡值(Hydrophile - lipophile Balance),即 HLB 值。

不言而喻,HLB 值是个相对值。为了制订 HLB 值,可以选择某一亲油性强的活性剂和一个亲水性强的活性剂作为标准。例如,规定亲油性强的油酸的 HLB 值为 1,而规定亲水性强的油酸钠的 HLB 值为 18。有了这两个标准值,就可以相对地定出每种活性剂的 HLB 值。根据 HLB 值就可以大致地估计其适宜于作何用途。图 6-10 表示 HLB 值及其性质之间的一般关系。

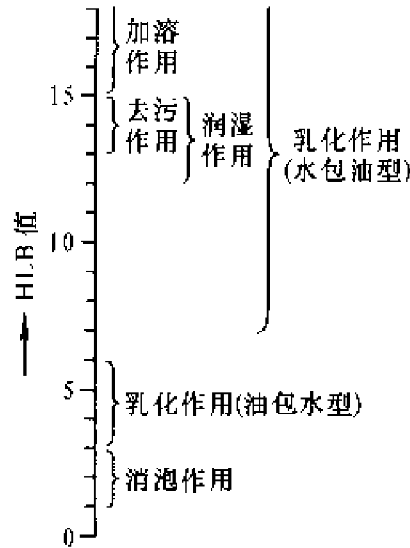


图 6-10 表面活性剂的 HLB 值与性质的对应关系

例如,OP-9(壬基酚聚氧乙烯醚)有 9 个环氧乙烷链节。其 HLB 值为 12.8。从图 6-10 中知道,它具有润湿、洗涤和乳化的性能。

表面活性剂 HLB 值的计算方法有以下几种:

(1) 基数法 适用于计算阴离子型和非离子型活性剂的 HLB 值,其计算公式为

$$HLB=\sum H-\sum L+7 \tag{6-18a}$$

式中,$\sum H$ 为活性剂中亲水基基数总和,$\sum L$ 为活性剂中亲油基基数总和。表 6-5 中列出了各种基团的 H 值和 L 值,将这些值代入上式,就可以求出表面活性剂的 HLB 值。这种方法对聚氧乙烯醚类活性剂的计算结果往往偏低。

表 6-5 亲水基团和亲油基团的基数

亲水基	H	亲油基	L
$-OSO_3Na$	38.7	$-\overset{\vert}{C}H$	0.475
$-COOK$	21.1	$-CH_2-$	0.475
$-COONa$	19.1	$-CH_3$	0.475
$-SO_3Na$	11	$=CH-$	0.475
$-COO(R)$	2.4	$-C_3H_6O-$	0.15
$-COOH$	2.1	$-CF_2-$	0.870
$-OH$	1.9	$-CF_3$	0.870

(2) 质量百分数法　本法适用于计算有聚氧乙烯基的非离子型活性剂的 HLB 值,计算式为

$$HLB=\frac{亲水基质量}{亲水基质量+亲油基质量}\times 20 \qquad (6-18b)$$

例:计算 OP-10(壬基酚聚氧乙烯醚-10)的 HLB 值。

其分子式为: $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$

亲水基的相对分子质量($O(CH_2CH_2O)_{10}H$)=457

亲油基的相对分子质量($C_9H_{19}C_6H_4$)=203

$$HLB=\frac{457}{203+457}\times 20=13.9$$

表 6-6 列出了一些常用表面活性剂的 HLB 值。在实际工作中所使用的活性剂往往是由几种活性剂复配而制成。由于 HLB 具有加和性,所以只要知道每一种活性剂单独存在时的 HLB 值。按下列公式即可求得复合活性剂的 HLB 值。例如,若有 x、y、z 三种活性剂,其 HLB 值分别为 a、b、c,其相对分子质量分别为 X、Y、Z,则复合活性剂的 HLB 值为

$$HLB=(aX+bY+cZ)/(X+Y+Z) \qquad (6-18c)$$

由上述方法计算的 HLB 值毕竟不够可靠,最好的方法是直接从实际使用中评选。如果一定需要某种活性剂比较确切的 HLB 值,可以通过实验方法来求得。目前,测定 HLB 值的方法较多,这里介绍两种常用方法。

(1) 分布系数法[11]　将水和油(通常采用辛烷)放在一起,再加入表面活性剂,使其在油相和水相之间达到平衡。然后测定表面活性剂在水中的浓度(c_w)和在油相中的浓度(c_0),将所求得的浓度代入下式,就可求得所加表面活性剂 HLB 值:

$$(HLB-7)=0.36\ln(c_w/c_0) \qquad (6-19a)$$

本法的缺点是在测定过程中,易发生加溶和乳化现象,要完全避免这些现象发生不是一件容易的事。

表 6-6 常用表面活性剂的 HLB 值

化学组成	商品名称	HLB
油酸		1
失水山梨醇三油酸酯	Span 85	1.8
失水山梨醇硬脂酸酯	Span 65	2.1
失水山梨醇单油酸酯	Span 80	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span 60	4.7
聚氧乙烯月桂酸酯-2	LAE-2	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span 40	6.7
失水山梨醇单月桂酸酯	Span 20	8.6
聚氧乙烯油酸酯 4	OE 4	7.7
聚氧乙烯十二醇醚·4	MOA 4	9.5
二(十二烷基)二甲基氯化铵		10.0
十四烷基苯磺酸钠	ABS	11.7
油酸三乙醇胺	FM	12.0
聚氧乙烯壬基苯酚醚-9	OP-9	13.0
聚氧乙烯十二胺-5		13.0
聚氧乙烯辛基苯酚醚-10	TritonX-100 (Tx-10)	13.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 60	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 80	15.0
十二烷基三甲基氯化铵	DTC	15.0
聚氧乙烯十二胺-15		15.3
聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸单酯	Tween 40	15.6
聚氧乙烯硬脂酸酯·30	SE 30	16.0
聚氧乙烯硬脂酸酯-40	SE 40	16.7
聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸单酯	Tween 20	16.7
聚氧乙烯辛基苯酚醚-30	Tx-30	17.0
油酸钠	钠皂	18.0
油酸钾	钾皂	20.0
十六烷基乙基吗啉基乙基硫酸盐	阿特拉斯 G263	25~30
十二烷基硫酸钠	AS	40

[注]表中化学名称后的阿拉伯数字代表氧乙烯基团数。

(2) 气液色谱法[12] 色谱法分离混合物的能力,决定于基质对各组分极性能力的大小。若用一标准的混合物,那么根据基质的分离能力,就可以标定基质的极性大小。Becher 等人用表面活性剂为基质,用色谱法作为工具,测定分离某混合物的能力可作为 HLB 值的一种度量。这种方

法大多用于非离子型表面活性剂的测定。将表面活性剂作为基质，固定在载体柱上，注射入等体积的乙醇和己烷的混合物（一般用乙醇和己烷，有时也可用其他混合物）3μL。作为基质的表面活性剂的极性，可定义为此两组分在色谱柱上的保留时间比，即

$$\rho = R_{\mathrm{etoh}}/R_{\mathrm{hex}} \qquad (6-19b)$$

式中，R_{etoh}和 R_{hex}分别代表乙醇和己烷的保留时间，ρ 值除与表面活性剂本身性质有关外，还随温度而改变，通常采用 80℃。对于非离子型活性剂，如平平加类（聚氧乙烯脂肪醇醚）、OP 类（壬基酚聚氧乙烯醚）等，ρ 与 HLB 值之间都成直线关系，可用下式表示：

$$\mathrm{HLB} = 8.55\rho - 6.36 \qquad (6-19c)$$

通过实验测定求得 ρ 值，利用上式就可以计算出活性剂的 HLB 值。

如果需要迅速确定某一活性剂的 HLB 值，而就近既无数据可查又无法用实验测定时，可以采用溶度法来粗略估计其 HLB 值。方法是：在常温下把活性剂溶于水中，根据表 6－7 所示的各种现象来估计表面活性剂的 HLB 值。这种方法虽有例外，但毕竟是一种快速的方法。

表 6－7　表面活性剂的 HLB 值及其在水中分散现象

加入水后的性质	HLB　范围
不分散	1～4
分散性不好	3～6
激烈振荡后成乳色分散体	6～8
稳定乳色分散体	8～10
半透明到透明分散体	10～13
透明溶液	13 以上

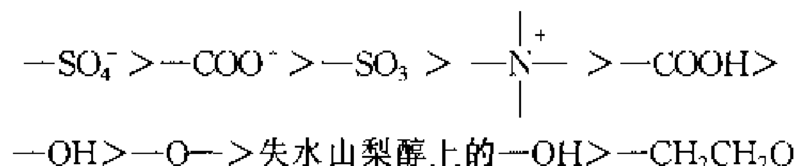
必须注意的是：HLB 值的确定，仅仅是从活性剂本身的性质出发，而没有考虑到环境，如温度、活性剂与水相、以及它和另一相（例如油、气、固）的相互作用，而实际上这些相互影响，往往远比活性剂本身性质来得重要。所以只有当心中无数，不知该采用何种活性剂时，可以用 HLB 值来帮助考虑，但绝不能以它作为唯一依据。所以要选择最理想的表面活性剂，单靠 HLB 值的资料是远远不够的。

6.9　表面活性剂的性质与分子构型

表面活性剂分子的构型与其性质之间有一定关系，在此介绍一些经验规律。

1. 亲水基团和亲油基团的亲水亲油能力强弱

经验表明，当疏水基分子质量或碳原子数相同时，表面活性剂亲水基团的亲水性强弱次序如下：



—OH＞—O—＞失水山梨醇上的—OH＞—CH_2CH_2O

亲油基团的亲油性强弱的次序如下：

烷烃基＞烯烃基＞带脂肪族链的芳香族＞芳香烃基＞—(C_3H_6O)—

了解表面活性剂基团结构性质的强弱，对于正确使用活性剂有一定指导意义。根据实际需要的 HLB 值，参照上述次序，就可合成或选用适宜的表面活性剂。选择活性剂的憎水基团时，还应当考虑它的结构与油相的组成结构，根据相似相溶原理，在结构上应与油相组成越相似越好。如污垢中的油大多数是脂肪酸类，所以不能选用只带有芳香族亲油基的表面活性剂作为洗涤剂。

2. 亲水基团位置的影响

亲水基团的位置处在碳氢链末端的活性剂，其洗涤能力比处在中间的要强。相反，亲水基团位于中间的却有很好的润湿能力和渗透能力。例如，十八烯醇硫酸酯钠盐 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2OSO_3Na$ 是很好的洗涤剂，而琥珀酸二异辛酯磺酸钠具有极好的渗透能力，而洗涤能力极差。对于起泡能力，也是极性基团位于中间的好。在含有苯环的表面活性剂中，亲水基团位于苯环的位置不同，其性能也不同，例如，三种异构体相比，亲水基位于对位者洗涤能力最强，而位于邻位者润湿能力最好，间位次之，对位最差。

3. 亲油基团中支链的影响

对于具有同一亲水基团的表面活性剂，在碳原子数相同的情况下，含有支链者渗透能力大，直链表面活性剂的洗涤能力强。例如，正十二烷基苯磺酸钠与四聚丙烯苯磺酸钠相比，前者有较好的去污力，后者由于有分支结构，润湿和渗透能力较强，而去污能力较差。再如二辛基二甲基氯化铵（Ⅰ）的 CMC = 0.026 6 $mol \cdot L^{-1}$，而同分子质量的正十五烷基三甲基氯化铵（Ⅱ）的 CMC = 0.002 8 $mol \cdot L^{-1}$。

4. 分子质量的影响

对于同一类型的表面活性剂，若憎水基团中碳原子数增加，则 CMC 值及溶解度皆随之而减少，降低表面张力的能力增强，因此它的洗涤、乳化、分散能力有所提高。相反，分子质量较小的活性剂，其润湿、渗透作用比较好。以烷基苯硫酸钠为例，其洗涤能力按如下次序：$C_{16}H_{33}SO_4Na > C_{14}H_{29}SO_4Na > C_{12}H_{25}SO_4Na$；而润湿能力以 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 为最好。在不同品种的活性剂之间，一般也是分子质量较大者，洗涤性能较好。

对于离子型表面活性剂，具有一定的亲水和憎水基团结构，如果要求具有固定的 HLB 值，那么它的分子质量就不能随意变动。但对于非离子型表面活性剂就没有这一限制，它既可改变分子质量又可保持 HLB 值不变。以聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段共聚物（pluronics），$HO(CH_2CH_2O)_a \cdot (CH_2CH_2CH_2O)_b \cdot (CH_2CH_2O)_cH$ 为例，如果聚氧乙烯基多，则亲水性强，聚氧丙烯基多，则亲油性强，只要两者比例不变，就可保持一定的 HLB 值。因此可以得到具有分子质量不同，而 HLB 值相同的表面活性剂。当相对分子质量达几千时，就成为高分子表面活性剂，它们大多数具有破乳作用。例如，我国油田长期以来广泛使用的原油破乳剂：SP169、2070 和 BP121 等均为这一类嵌段共聚物。当相对分子质量超过一百万时，则属于超高分子质量的表面活性剂，其破乳能力有所提高，也可用作絮凝剂等，但降低表面张力的能力却极差。

6.10 溶致液晶

随着表面活性剂浓度的增大，胶束可以从球状转变为棒状或柱状，继

续增大表面活性剂浓度，则有液晶形成。表面活性剂形成的液晶取决于它与溶剂分子间特殊的相互作用，高度依赖于溶液的质和量，所以称之为溶致液晶。它是长程有序(至少在一个方向上是高度有序的)、短程无序的一种聚集状态。

从理论上讲，至少可以有十八种溶致液晶结构。但常见的简单的表面活性剂－水二组分体系中实际上只有三种结构可以分辨出来：层状相、六方相和立方相，见图(6－11)。

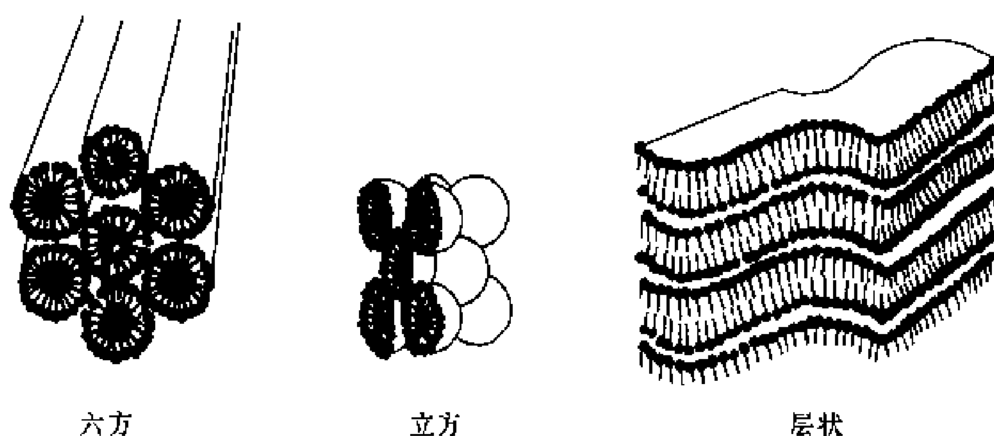


图 6－11　表面活性剂溶致液晶的结构

例如，脂肪酸盐表面活性剂，当水含量为 5%～20%时，形成的液晶为层状结构；水含量增加到 23%～40%时，结构转变为由球状胶束堆积成的立方相；水含量接近 80%时，则形成由圆柱型胶束形成的立方相。表面活性剂浓度低于 20%时，一般不会出现液晶结构。许多研究表明，在表面活性剂的 Krafft 点与其熔点之间的宽广温度范围内，体系可以形成液晶态。溶致液晶的存在甚至比胶束溶液更为普遍。但最普遍的液晶结构是层状相和立方相，而立方相只在狭窄的温度和组成范围内出现。

层状相和六方相在光学上均具有各向异性，并显示出双折射现象。而立方相液晶，光学上是各相同性的，也不产生双折射。三种液晶的流变性也不同，层状相粘度不大，六方相显示出粘稠的特征，立方相则比六方相更粘稠。因此，可以通过偏光镜和粘度测定来检验它们的存在。

溶致液晶的研究与应用越来越引起人们的重视，不仅因为这一类聚集体在日化行业有着重要应用，而且发现许多工业应用，如美国 Exxon 公司的研究表明，将溶致液晶用于介质中的原油驱替比微乳液更快，效果

更好。用层状液晶作为工业润滑剂已取得良好的效果；最近以液晶作为有机模板制备纳米材料的研究取得了重大进展；尤其是用之作为生物细胞模拟体系的研究，引起了化学和生物学家的极大关注。

6.11 囊　　泡

囊泡是由两个两亲分子定向单层尾对尾地结合成封闭单分子双层所构成的外壳，和壳内包藏的微水相构成。[9] 脂质体是一种特殊的囊泡，特指由磷脂形成的封闭双层结构，是人类最先发现的囊泡体系。

如果只有一个封闭双层包裹着水相，称为单室囊泡，而由多个两亲分子封闭双层成同心球式组装在一起则称为多室囊泡。多室囊泡的中心部位和多个双层之间都包有水，因此囊泡具有包容性，能包容多种溶质。亲水性强的溶质可被包容在中心部位，亲水性较弱的溶质可被包容在其他的极性层中；而疏水性溶质则被包容在各个两亲分子双层的碳氢链夹层中；具有两亲性的溶质则可参与双层的形成，即形成混合双层结构。这种特殊的包容作用很有实用价值，如用它同时运载不同水溶性的药物可提高药物的使用效果。

囊泡的形状大多为球形、椭球或扁球形。其线性大小一般为 30～100 nm 左右，也有的单室囊泡尺寸达几百纳米甚至 10μm。即囊泡大小位于胶体分散的范围，它是表面活性剂的有序组合体在水中的分散体系，只具有暂时的稳定性。

囊泡的形成可以通过施加压力的方法，如超声波和挤压等。此法形成的囊泡一般为亚稳体系，外力失去后囊泡易解体。最近发现，囊泡也可以自发形成，如双十二烷基二甲基氢氧化氨，单链的阴、阳离子表面活性剂混合物，单链的碳氢表面活性剂与全氟表面活性剂混合物，甚至两种阳离子表面活性剂混合物也可以自发形成囊泡。自发形成的囊泡一般是稳定体系，而且其大小、电荷和渗通性可以通过改变表面活性剂的相对含量或链长来调节，因而引起人们的极大兴趣。[11]

表面活性剂能否形成囊泡取决于其分子构型，通常认为，当表面活性剂形成的两个单层，内层曲率与外层曲率相等且符号相反时，会形成不对称的双层。而曲率的正负可以由表面活性剂的临界排列参数 p 来确定：

$$p = V_0/(a_h \cdot l_c) \tag{6-20}$$

式中，V_0 是表面活性剂分子的体积，a_h 是表面活性剂分子极性头的面积，而 l_c 是表面活性剂分子疏水链的长度。若 $p>1$，表示自发曲率为负值，$p<1$，则表示自发曲率为正值。因此，两种表面活性剂混合物间的协同效应有利于囊泡的形成。

6.12　不溶性薄膜[15]

将一滴油滴在干净的水面，可能有三种情况：(1) 油滴停在水表面上出现一个"透镜"形状的液滴。如图 6－12 所示，液滴不展开。(2) 展开成一薄膜，均匀分布在表面上，并有光的干涉色彩，形成有一定厚度的双重膜(duplex film)。双重膜有两个界面：膜－液、膜－气。这两个界面各有自己独立的界面张力。(3) 展开成一单分子层薄膜，多余部分则形成"透镜"形状的液滴，如图 6－13 所示。

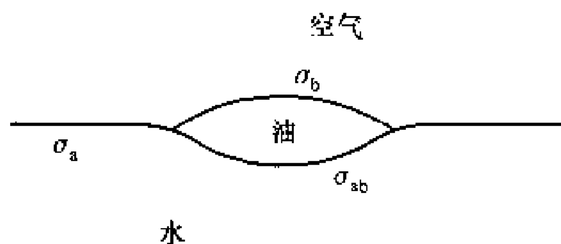


图 6－12　一滴不铺展的油在水面上

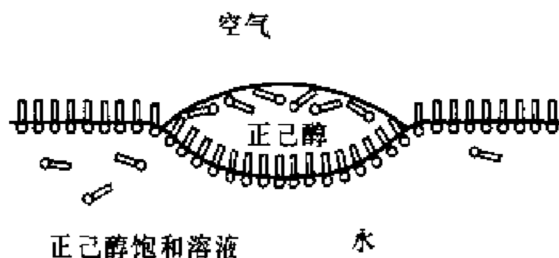


图 6－13　正己醇在水面上的展开

上述情况，可以通过在恒温恒压下，体系表面自由能的变化来说明。

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial A_w}\right)dA_w+\left(\frac{\partial G}{\partial A_o}\right)dA_o+\left(\frac{\partial G}{\partial A_{wo}}\right)dA_{wo} \qquad (6-21)$$

式中，下标 w 代表水，o 代表油，σ_w 和 σ_o 分别为水、油的表面张力，σ_{ow} 为油、水间的界面张力，A 代表面积。因为 $-dA_W=dA_o=dA_{wo}$，同时 $(\partial G/\partial A_w)=\sigma_w$、$(\partial G/\partial A_o)=\sigma_o$、$(\partial G/\partial A_{wo})=\sigma_{ow}$。若令 $(\partial G/\partial A_o)=-S_{o/w}$，则式(6－21)变为

$$S_{o/w}=\sigma_W-\sigma_o-\sigma_{ow} \qquad (6-22)$$

式中，$S_{o/w}$ 为展开系数，$S_{o/w}>0$ 表示油能在水上自动展开，此时体系的表面自由能降低，$\Delta G<0$，这就是上述第二种情况；若 $S_{o/w}<0$，则 $\Delta G>0$，表示不能自动展开，这就是上述第一种情况。表 6－8 列举几种有机物在水面上的展开系数。苯、长链的醇、酸、酯等都能在水面上展开，属于第二种情况。当它们的量过多，就出现第三种情况。而 CS_2 和 CH_2I_2 等不能在水面上展开，只能形成"透镜"状油滴，属于第一种情况。

表 6－8　20℃时某些物质在水面上的展开系数

化合物	$S_{o/w}$	化合物	$S_{o/w}$
异戊醇	44.0	硝基苯	3.8
正辛醇	35.7	己烷	3.4
庚醇	32.2	邻溴甲苯	3.3
油酸	24.6	二硫化碳	8.2
苯	8.8	二碘甲烷	−26.5

表 6－8 是纯液体在水面上的展开系数，但若两液体长时间接触，会发生相互溶解并逐渐达到相互饱和而引起表面张力变化，展开系数也随之而变。表 6－9 的数据就说明这一点，σ'_w 和 σ'_o 分别表示两液体相互饱和后水和油的表面张力，$S'_{o/w}$ 是相互饱和后的展开系数。以己醇在水面的铺展为例，由于 $S_{o/w}>0$，开始将己醇滴在水面上会自动展开。经过一段时间，己醇会慢慢溶解在水中，使水的表面张力从 72.75 $mN\cdot m^{-1}$ 降到 28.5 $mN\cdot m^{-1}$。这时 $S'_{o/w}<0$，而此已展开的己醇又重新聚集在一起，形成"透镜"状油滴，如上述第三种情况。

表 6－9　在水面上长时间接触后的展开系数

	σ'_w	σ_o	σ'_o	σ_{wo}	$S_{o/w}$	$S'_{o/w}$
苯	62.36	28.85	28.82	35.05	8.84	−1.49
己醇	28.5	24.8	24.7	6.8	41.2	−3.0

以上讨论的是亲水性较差的长链醇、酸等化合物，因其不溶于水，只能在水面上展开，形成单分子层的不溶性薄膜。这些不溶性物质的亲水基团向水，而憎水基团排列于水面，此种不溶性的单分子膜，不能用 Gibbs 吸附公式来讨论其物理化学性质。

不溶性单分子膜的分子在足够大的水面上能自由移动，在室温下它的移动速率为 20 $cm\cdot s^{-1}$，与普通气体的速率相仿，而且还有许多性质与三维空间气体的物理性质相似，常称单分子层的分子性质为二维空间性质。常用的研究不溶性单分子膜的实验方法有以下几种。

1. 表面压

由不溶性分子在水表面上自由运动，对浮片碰撞产生的二维压力，称为表面压，即单位长度上施加的力，以 π 示之。在干净的水面上滴加一滴不溶物，它将向四周扩散，直到均匀为止。在扩散过程中，如果在水面上有一非常薄的长度为 l 的浮片，由于不溶物分子在水面上自由运动，对单位长度浮片施加的推动力 π，使浮片移动距离 dx，因此对浮片所做的功为 $\pi l dx$。浮片移动 dx 以后，不溶物的膜增加的面积为 $l dx$，所以体系的吉布斯函数减少了 $(\sigma_0-\sigma)l dx$，这也就是体系所做的功。其中 σ_0 为纯水表面张力，σ 为加入不溶物后的界面张力，所以

$$\pi l dx = (\sigma_0-\sigma) l dx$$

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \qquad (6-23)$$

可见表面压的数值等于纯水表面张力与膜界面张力之差值，因为 $\sigma_0>\sigma$，所以浮片被推向纯水一边。

初看起来，表面压的数值不会很大，最多是 70 $mN\cdot m^{-1}$左右，其实不然，若膜厚为 1.0 nm，那么 1 $mN\cdot m^{-1}$的压力，相当于三维空间的压力为

$$1\ mN\cdot m^{-1}/(10\times10^{-8}\ m)=1\times10^{7}\ mN\cdot m^{-2}=10\ kPa$$

这个数值是相当可观的，因此三维空间的高压条件在二维空间也能得以实现。而恒温下测定二维空间的面积 A 和表面压关系曲线与三维空间的气体压力和体积关系曲线非常相似。

表面压可以通过水和不溶物薄膜溶液的表面张力的测定来得到。最常用的方法是膜天平法，又称 Langmuir 天平法，如图 6－14 所示。

在一个长方形盘中装满干净的水，让不溶性单分子膜直接铺展在滑

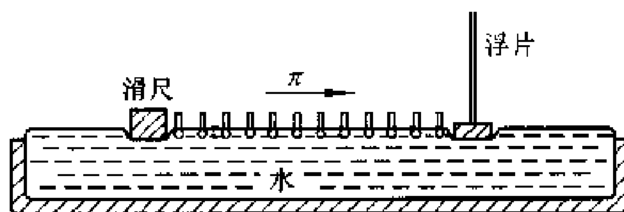


图6　14　Langmuir 天平的原理

尺与浮片之间的水面上。浮片与扭力秤相连,因此可以通过测量作用于浮片上水平方向的力,来直接测定膜的表面压。膜的面积可以通过移动滑尺与浮片之间位置来改变。实验要求膜必须完全处在滑尺与浮片之间,不允许有任何遗漏。为此,水槽边、滑尺和浮片等都必须是憎水的,而且水面要略高于水槽边。如果是亲水性材料制成,如玻璃等,就要预先涂上薄薄的一层石蜡,或憎水的有机硅材料。浮片的两端用铂箔与槽边相连。实验时要特别注意铺展前水的表面要十分清洁,除了用高纯水外,在浮片前后,还要用涂了石蜡的滑尺把水面刮干净。把要研究的物质溶于纯氯仿中配成一定浓度的溶液。用微量吸量管吸取一定体积的待测溶液滴加在水面上,溶剂挥发后,溶质分子在水面上铺成一薄膜。将滑尺沿槽边移动,改变膜的面积,膜将浮片推向后边。利用联接在浮片上的金属扭丝;将浮片又扭回到原来位置。此金属丝事先已经过校正,因此从扭转角度可以算出膜对浮片所施加的力,这个力除以浮片长度就可以求得单位长度上所施加的力。从溶液的浓度和所用的量,算出膜中所含的分子数,以及每个分子所占有的面积 a 及分子长度。如此改变滑尺位置,测出分子所占面积的改变,同时藉扭力秤测得表面压,这样重复多次,求得膜的表面压随分子面积的变化,绘制表面压－面积($\pi-A$)曲线。

随着集成电路和计算机技术的发展,目前已研制成功可快速、直接测定气－液界面上单分子膜变化过程中 $\pi-A$ 曲线的 Langmuir 膜天平。在这类全自动的膜天平上,许多功能性化合物,如卟啉、磷脂、稀土配合物、聚合物、二茂铁化合物,在不同温度或亚相组成等条件下的 $\pi-A$ 曲线得到了详尽细致的研究。[16]

2. 表面膜电位

在多相体系中,相的界面上总存在电位差。表面膜电位是指由于膜的存在引起水与空气间的电位变化。可以采用空气电极法来测定表面膜电位。空气电极是一根惰性金属丝上涂了一层放射性物质(如钋),使电

极与膜间的空气能导电。电极离水面约 1～2mm，参比电极是 Ag－AgCl 电极，并与电位计相连。实验时，先测量水面电位 $V_{水}$，再将不溶膜铺展在水面上，重新测得膜电位 $V_{膜}$，表面膜电位就是二者之差：

$$\Delta V = V_{水} - V_{膜} \tag{6-24}$$

改变膜的面积 A，重复上述实验，就可以得到 ΔV 与 A 的关系。表面膜电位的测定对于了解分子在气－液界面上的取向信息很有用。若把膜当作一块平行板电容器，则可近似地表示为

$$\Delta V = n\mu\cos\theta/\varepsilon \tag{6-25}$$

式中，n 是单位面积上成膜物质的分子数，μ 是膜分子偶极矩，θ 为偶极分子对法线的倾斜角度，ε 是膜的介电常数，从分子结构式以及 μ 值可以推测分子在膜上是如何排列的。

通过测定膜电位还可以了解表面膜是否均匀。若表面膜分布不均匀，膜的分子以两相存在，或微微吹动表面时，表面电位就有很大的波动。

3. 表面膜的流变性

表面粘度 η 是指单分子膜在水表面上的流动性，与表面电位一样也是个相对值。通过表面粘度的测定就能很容易了解表面膜的物理状态。有两种测定表面粘度的方法：一种是表面狭缝粘度计，它将液面分成两部分，一边是纯水表面，另一边是不溶膜，中间留一窄缝，这相当于一支二维毛细管，在固定表面压力下，使膜自一边通过窄缝挤到纯水表面的一边去，测得流速就可算出表面粘度。另一方法是扭摆转动阻尼法，它是将一个白金薄盘（或环）放在液面上转动，测定液面对摆动的抑制速度，其装置如图 6－15。测定时令摆盘正好与水面接触，然后使盘在表面上转动，从干净的水面和铺上膜后的转动速度，就可算出表面粘度，其公式如下：

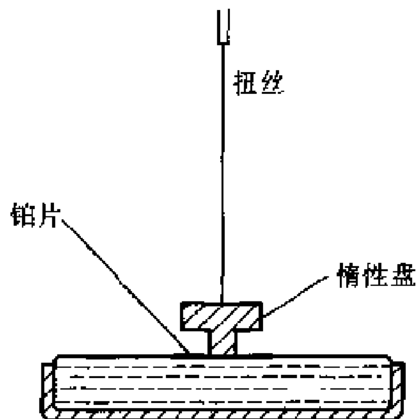


图 6－15　扭摆转动阻尼法测定装置示意图

$$\eta_s=\left(\frac{\tau I}{4\pi^2}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{a^2}-\frac{1}{b^2}\right)\left(\frac{\lambda}{4\pi^2+\lambda^2}-\frac{\lambda_0}{4\pi^2+\lambda_0^2}\right) \qquad (6-26)$$

式中,a 是铂摆盘的半径,b 为成膜物质所占圆形面积的半径,即容器半径,λ 和 λ_0 分别为有膜和无膜时摆的振幅衰减率的自然对数。I 为摆的转动惯性动量,扭力系数是 τ($\tau=4\pi^2 I/P_a^2$,P_a 是摆在空气中的周期)。摆动式的表面粘度计虽然型号多样,但基本原理是相似的。单分子层表面粘度一般在 $10^{-6}\sim10^{-3}$kg·s^{-1}之间,若膜的厚度是 10^{-9}m,则相当于液体粘度为 $10^3\sim10^6$ kg·m^{-1}·s^{-1}之间,这个粘度是很大的。有不少不溶性薄膜,特别是蛋白质类薄膜,还具有粘弹性,需要用特制流变仪来测定。

表面粘度的数据对于研究膜的相变和膜中分子间相互作用,以及泡沫和乳状液的稳定性等是极其重要的。

4. 光学显微镜

近年来,用荧光显微镜和布儒斯特(Brewster)角显微镜直接观察气-液界面上单分子膜形貌的报道很多。[17]使用这两种表征手段,对单层膜可获得直观、生动的认识。加上 Langmuir 天平的高度自动化,已能够快速完成对一种单层膜在整个压缩或扩张过程中形貌变化的直接观察。

在荧光显微镜的观察过程中,一般需在膜层中引入一种荧光染料作为探针分子,根据探针分子在膜中不同区域的溶解性差异,观察、研究单分子膜中的相态、多相共存等形貌,以及相变等的动力学过程。为了最大程度地降低探针分子对膜形貌的干扰,不仅要求染料分子具有很高的发光效率,而且需控制探针分子与成膜分子的摩尔分数小于 0.2%。

布儒斯特角显微镜的工作原理是,平面偏振光在折射率不同的两种物质形成的界面上反射时,存在布儒斯特角。光以布儒斯特角入射,反射强度为 0。若平面偏振光以空气-水的布儒斯特角入射,当气-液界面上有单分子膜存在时,膜层不同区域的折射率不同,对应的反射强度也不同。对高分辨率的反射强度图像进行分析,可研究膜中分子排列的动力学变化过程。

5. 光谱学及 X 射线研究

直接使用偏振红外光谱或偏振紫外光谱研究气-液界面上有单分子膜,通过计算振动峰或吸收峰的位置及强度变化,可得到膜中分子的有序

性及取向角。

此外，使用掠角 X 射线衍射，可得到膜中碳氢疏水链排列的有序性结构；使用掠角 X 射线反射，可得到膜中亲水基团的排列有序性。

6.13　气－液界面上单分子膜的状态[15]

与三维空间的固、液和气态相类似，二维单分子膜也是以不同的物理状态存在，物理状态是由膜分子之间横向粘附力决定的，同时还受温度、极性基团的离子化和亚相的 pH 等因素的影响，亚相是指单分子膜下面的溶液。单分子膜大致有以下几种状态。

1. 凝聚膜（固态膜 S）

常温下硬脂酸和棕榈酸等高级直链脂肪酸容易形成这一类膜。凝聚膜中分子紧密地定向排列于水面，由于碳氢链之间有很强的凝聚力，即使水的面积很大，分子间也不会完全分开，膜上的分子总是以一群群“小岛”状浮在表面。只要稍稍加压，分子就很快密集起来，如果强行增加压力，固态膜就会消亡或弯曲。因此每一种面态膜都有一崩溃压力（collapse pressure）。凝聚膜的表面密度很大，压缩系数很小，所以它的性质有些像三维空间的固体。以铺展在水面上的硬脂酸为例，绘制表面压 π 与每个分子所占面积 a 曲线，见图 6－16。开始时其 $\pi = 0.5\ mN \cdot m^{-1}$，只要每个硬脂酸分子所占面积大于 0.205 nm^2，其 π 始终保持在 0.25 $mN \cdot m^{-1}$。当压缩到小于 0.205 nm^2 时，π 就迅速上升。对于直链同系物，无论碳氢链多长，都有相同结果。这种现象只能解释为硬脂酸分子直立在水面上，极性基朝向水面，碳氢链朝向空气。根据 X 射线衍射实验结果分析，脂肪酸的横截面为 0.185 nm^2，这比

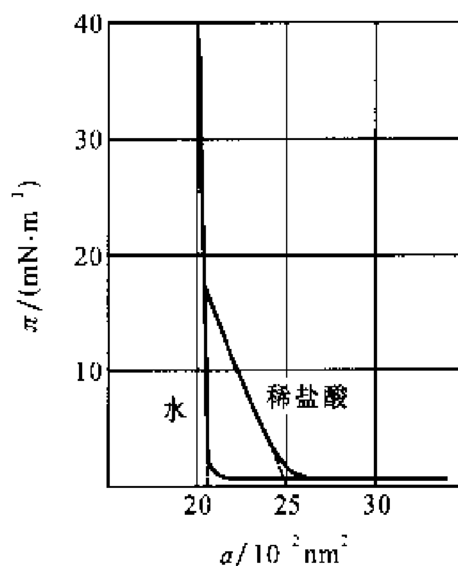


图 6－16　硬脂酸在水面和稀盐酸液面上的状态

0.205 nm^2 小得多，这种差别可能是由于成膜分子亲水基团的水化作用所致，处在水面上的分子不像固体排列得那么紧密，也可能不是绝对地垂直于水面。

2. 气态膜 G

当每个成膜分子所占面积很大，有很大活动面积（$a>40\ nm^2$），而表面压很小（$\pi<0.1\ mN\cdot m^{-1}$）时，分子本身所占面积以及相互间的凝聚力都可以略而不计。

绘制十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）在水面上的 $\pi-a$ 曲线，如图 6－17 所示。显然，与三维空间理想气体的 $p-T$ 图类似，所以有时称气－液界面上的两亲物质为二维理想气体，此时的单分子膜则称为理想气态膜，其状态方程用 $\pi a=kT$ 来表示。式中的 k 为 Boltzmann 常数，a 为表面压为 π 时每个成膜分子所占的面积。

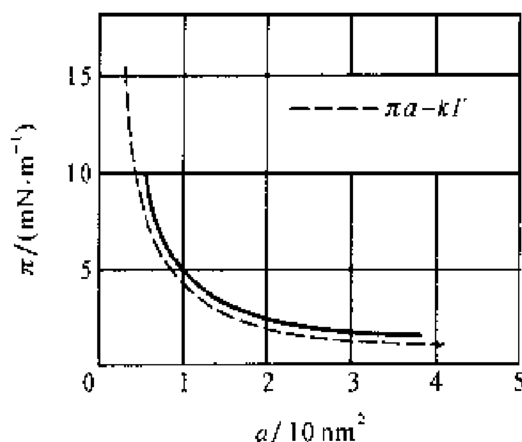


图 6－17　在 20℃ 时，CTAB 在水面上的 $\pi-a$ 曲线

若将气态膜进一步压缩，其 $\pi-a$ 曲线的变化如图 6－18 所示。当分子所占面积处于 $g-I$ 之间时，π 保持不变。当 a 小于 I 点的面积时，π 又开始上升。这种性质和三维空间的液体蒸气压力图相似，所以可以将 gI 段的 π 作为膜的饱和蒸气压。它代表两相平衡状态，可以通过表面电位来证实。将空气电极沿表面移动，ΔV 的变化很大，这表示膜不均匀。在 I 点时如果进一步压缩，不溶性膜可以是液态的，也可以是固态的，这取决于膜本身的性质。

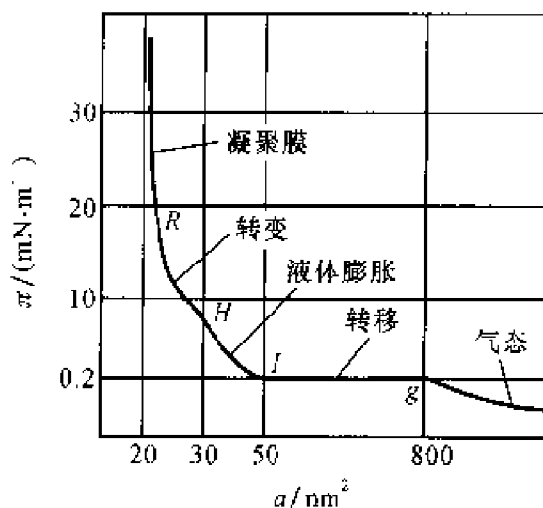


图 6-18　在 14℃时，十四酸铺在 0.1 mol·dm^{-3}HCl 上的 $\pi-A$ 图

3. 液态膨胀膜 L_e

常温下油酸铺展在水面上很容易形成液态膨胀膜，这时每个分子所占面积要比凝聚膜大，分子间也是凝聚的，其性质如三维空间的液体，但能高度压缩。油酸有双键结构，可以减少分子之间的凝聚，所以比饱和碳氢链的脂肪酸具有更大的 a 值。在活动面积很大时，油酸分子彼此是分离的，碳氢链躺在水面上，只有在逐渐压缩时，含有双键的碳氢链才逐步定向地垂直于水面。

L_e 膜的压缩过程也可以用图 6-18 中 $\pi-a$ 曲线来说明，从 g 点到 I 点为气-液共存的两相区，I 点之后完全为液态膨胀膜。从 I 点到 H 点是液态膨胀膜的逐步压缩区域。Langmuir 认为膜 L_e 是一种极薄(1.5～2.0 nm)的双重膜，其上层是与空气接触的碳氢链，碳氢链之间存在疏水力，该层与液烃相似，下层是单分子层的极性基团，仍保留有气态性质，可用非理想气体公式表示，即

$$\pi_p(a-a_0)=kT \tag{6-27}$$

式中，π_p 为极性基团对 π 的贡献，a_0 为极性基本身所占面积。与气态膜的状态方程式相比，除了需要减去极性基本身所占面积外，其性质是一样的。碳氢链之间吸引力为 π_0，它与 π_p 的方向相反，而测得的表面压 π 应为此两项之和：

$$\pi=\pi_p+\pi_0$$

由此得

$$(\pi - \pi_0)(a - a_0) = kT \qquad (6-28)$$

此式为液态膨胀膜的状态方程式，π_0 是负值，因为它的方向正好与 π 相反。该式与三维气体的 van der Waals 公式相似。

4. 转变膜 I

将液态膜压缩到 R 点以后，逐步转变为凝聚膜，这个转变不是一下子完成的，而是有一个中间过渡状态，这就是转变膜。若以空气电极沿表面移动，ΔV 值有很大波动，说明这种膜是不均匀的。Langmuir 认为转变膜中存在着一种分子群，或称二维胶团。胶团之间的物质与气态相似，如进一步压缩可得液态凝聚膜。如在膜上的总分子数为 n，有 n_b 个胶团，每个胶团有 b 个分子，L_e 型的分子数为 n_e 个，则

$$n_e + bn_b = n$$

若膜的总面积为 A，则可得

$$A = na = n_e a_I + n_b a_R$$

a_I 和 a_R 分别为在 I 点和 R 点时每个分子所占面积，即得

$$n_b = \frac{n(a - a_I)}{b(a_R - a_I)} \qquad (6-29)$$

每个胶团的表观面积为 $a_b = A/n_b$，故

$$a_b = \frac{ba(a_R - a_I)}{a - a_I}$$

胶团的状态方程式为

$$\pi_b(a_b - a_m) = kT \qquad (6-30)$$

a_m 是每个胶团所占面积，$a_m = ba_R$，将 a_b 代入上式得

$$\frac{\pi_b ba_I(a_R - a)}{a - a_I} = kT \qquad (6-31)$$

而

$$\pi = \pi_b + \pi_I$$

所以

$$\frac{(\pi-\pi_I)ba_I(a_R-a)}{a-a_I}=kT \qquad (6-32)$$

式(6－32)是转变膜的状态方程式，从图6－19中可得十四酸的b约为10，即胶团由十个分子所组成。

5．液态凝聚膜L_c

将转变膜再压缩可得液态凝聚膜，当图6－19的$\pi-a$曲线压缩到R点以后，$\pi-a$关系近似直线，此时的状态即为液态凝聚膜，其压缩系数比L_e和I小得多，但比固态膜要高，其状态方程可用下式表示：

$$\pi=b-Ca \qquad (6-33)$$

式中，b和C皆为常数，液态凝聚膜与固态膜之差别在于前者的极性基团成膜以后还带有一些水分子，当压缩时，这种水分子会被挤走，最终形成了固态膜。

膜的类型与分子的构型有密切关系，如直链的酸、醇，当链较长而温度又较低时，可得S膜或L_c膜。若链较短或温度较高时，可得L_c膜或I膜，甚至得G膜。如十四酸、十六酸在高温时出现L_c和I膜，在低温时则不出现这两种膜。对碳数少于十二的酸，在常温下就不能压缩成凝聚的膜。一般地说，每增加一个—CH_2，相当于降低5℃的效果。膨胀膜的形成直接取决于分子的构型，例如分子的极性基团不只一个，如不饱和的脂肪酸、羟基等，又如一个分子上有几个碳氢支链的，如甘油三硬脂酸酯等。这些分子在水面上很难整齐排列，因而形成膨胀膜。这是因为分子间的碳氢链有一定斥力的关系。直链型的反－二十二烯酸形成凝聚膜，而弯曲的顺－二十二烯酸形成明显的膨胀膜。

如果膜是电离的，那么亚相的pH能影响膜的性质，如脂肪酸在碱性溶液为亚相的表面上，形成气态和膨胀膜的温度比较低。同时，亚相中存在高价离子，如Ca^{2+}和Al^{3+}等，会改变膜的状态，例如以脂肪酸构成的膜，与水中的Ca^{2+}反应，生成不溶性的钙皂，所以形成明显的凝聚膜，即使在温度较高情况下也仍然如此。

6.14 不溶性单分子膜的实际应用

不溶性单分子膜的应用是多方面的，特别是在生物学科中，下面略举

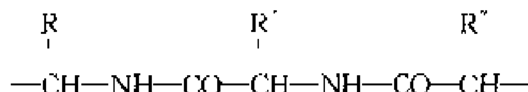
数例。

1．降低水蒸发速率

在干燥地区及炎热地带，水池和水库中水的蒸发速率较快，如果在水面上铺上一层单分子不溶性薄膜，就能大幅度降低水的蒸发速率。如一层十六醇的分子可降低水蒸发量达 90%。铺展方式可将十六醇溶于石油醚或混在滑石粉中，前者效果好些。水面上单分子膜对水中含氧量仅降低 10%以下，并不危害水下生物活动。此外，还应考虑到自然界的侵蚀，如刮风、下雨、下雪等，所以要选用能形成坚固的成膜化合物。但不能太脆，最好具备既是凝聚相，但又要有一定流动性，所以分子大小要适中。例如，$H(CF_2)_{12}CH_2OH$ 就比较理想，它有很高的表面粘度。单分子膜还有老化现象，其原因除了自然界条件外，在空气中的微量有机分子能起表面活性剂的作用，也是一个破坏膜的因素，甚至所选溶剂也能影响膜的稳定性。单分子膜不但降低水的蒸发速率，而且还能提高水温，这对作物生长也是有益的。在汽油中加入微量的碳氟化合物也能降低其蒸发速率。

2．蛋白质的膜——测定蛋白质相对分子质量

常常利用表面膜的性质来研究高聚物，特别是蛋白质，其结构组成为



一个大分子大约含有几千个结构单元，因为它有—NH—和—CO—亲水基团，又有—R 憎水基团，所以在水面上以不溶性薄膜存在，在浓度很低情况下($1mg\cdot m^{-2}$)，它是躺在水面上的气态膜，如果压缩后，疏水基团伸出水面，相互间呈束状排列。再进一步压缩，就出现凝胶状结构。最后凝结成线形或球形蛋白质，这就是变性的蛋白质。

还可以利用表面膜性质来求蛋白质的相对分子质量，稀溶液的蛋白质是气态膜，可表示如下：

$$\pi A = nRT \tag{6-34}$$

式中，A 为 n 物质所占面积，π 是表面压。式(6－34)也可表示为

$$\pi A = (m/M_r)RT \tag{6-35}$$

式中，M_r 是相对分子质量，m 是加在水面上蛋白质的质量，R 为摩尔气

体常数。若令 C 表示每单位表面上的质量即 $C=m/A$，那么

$$M_r=\frac{mRT}{\pi A}=\frac{CRT}{\pi} \tag{6-36}$$

在一定温度下，将 π/C 对 π 作图，由于蛋白质膜是非理想的二维气体，π/C 不是常数，但可以外推到 $\pi\to 0$ 时，截矩为 RT/M_r，由此求得相对分子质量为 M_r。例如，18℃时，在水面上的胰岛素测得结果如下表所示：

$\pi/(\mathrm{mN\cdot m^{-1}})$	5×10^{-3}	1×10^{-2}	1.5×10^{-2}	2.0×10^{-2}
$C/(\mathrm{mg\cdot m^{-2}})$	0.07	0.13	0.16	0.20
$\pi/(\mathrm{mN\cdot m^{-1}})$	2.8×10^{-2}	5.0×10^{-2}	6.2×10^{-2}	8.0×10^{-2}
$C/(\mathrm{mg\cdot m^{-2}})$	0.23	0.30	0.31	0.34

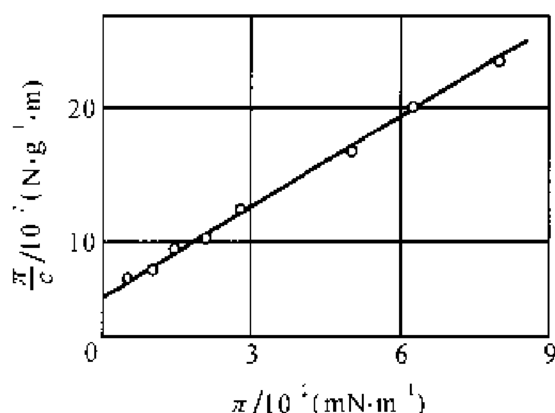


图 6－19 胰岛素在水面上的表面压与表面浓度关系

根据表中资料作图，得图 6－19，截距为

$$\begin{aligned}\pi/C&=5.8\times10^{-2}\ \mathrm{mN\cdot m^{-1}m^{2}\cdot mg^{-1}}\\&=5.8\times10^{-2}\ \mathrm{N\cdot g^{-1}\cdot m}\\M_r&=8.314\times291\div(5.8\times10^{-2})\\&=42\ 000\end{aligned}$$

用 X 射线法测得胰岛素相对分子质量为 6 000 左右，这是由于胰岛素在水面上发生了缔合的缘故。用表面压法测定相对分子质量的优点是迅速而简单，而且用量少（每次一般 20μg），缺点是相对分子质量大于 2.5×10^4 以上就不够精确。

3. 膜反应动力学

某些生理现象的化学反应是在膜上进行的，由于反应物含量极微，所以除了本章所介绍的膜天平、膜电位等方法外，还必须用特殊方法进行检测，如红外光谱、放射性示踪原子等。

若某反应：$A \rightarrow bB$ 是一级反应，1mol A 生成 $b$mol B。假设某种性质 P 具有加和性，P 与 A、B 关系为

$$P = n_A P_A + n_B P_B \tag{6-37}$$

式中，n_A 和 n_B 为 A、B 的物质的量，P_A 和 P_B 分别为 1 mol 纯 A、B 的 P 的数值。若开始时 A 的量是 n_A°，则

$$P = (P_A - bP_B) n_A + bP_B n_A^\circ$$

反应完成以后，用 P^∞ 代替 P，在反应没有进行时的性质 $P^\circ = P_A n_A^\circ$。那么 $P^\infty = bP_B n_A^\circ$。于是可得

$$n_A / n_A^\circ = (P - P^\infty)/(P^\circ - P^\infty) \tag{6-38}$$

若有以下几种情况：

(1) 在一定表面压下，某一化学反应的产物 B 是可溶性的，所以在反应完成后表面膜面积 $A^\infty = 0$，从式(6－38)得

$$n_A / n_A^\circ = A / A^\circ$$

式中，A° 为起始时 A 物所占面积，因为是一级反应，用一级反应公式得

$$n_A = n_A^\circ \exp(-kt)$$

所以

$$A = A^\circ \exp(-kt) \tag{6-39}$$

式中，t 是反应时间。

(2) 化学反应在一定表面压下进行，产物 B 仍留在单分子膜内，所占面积有加和性。但反应物与产物之间作用可予忽略。从式(6－38)得

$$n_A / n_A^\circ = (A - A^\infty)/(A^\circ - A^\infty)$$

按一级反应的公式，可得

$$(A - A^{\infty})/(A^{\circ} - A^{\infty}) = \exp(-kt) \qquad (6-40)$$

(3) 在反应过程中，总的面积不变，表面压具有加和性，并随时间而变，按前法处理，同样得

$$(\pi - \pi^{\infty})/(\pi^{\circ} - \pi^{\infty}) = \exp(-kt) \qquad (6-41)$$

π^{∞}和π°为反应结束后和反应开始前的表面压，在t时间的表面压为π。式(6-41)仅适用于理想气态膜。

(4) 通过表面膜电位也能研究膜反应，如果是一级反应，而且产物和反应物的表面膜电位也有加和性，所以要求每种物质分子的定向作用和有效偶极矩也是相同的，因此也可以得到下列方程：

$$(A\Delta V - A^{\infty}\Delta V^{\infty})/(A^{\circ}\Delta V^{\circ} - A^{\infty}\Delta V^{\infty}) = \exp(-kt) \qquad (6-42)$$

式中，ΔV 是表面膜电位。

膜反应动力学是研究膜反应机理的重要途径，如酯在水面上的水解过程已研究得比较透彻。当氢氧化钠溶液比较浓时，γ-硬脂酸内酯（R—C—H(CH$_2$)$_2$ C—O，环中含O）在溶液表面上形成的膜，其水解反应服从式(6-42)。这是因为膜反应的产物γ-羟基硬脂酸钠具有反向偶极矩，它的表面电位接近于零。此反应属于假一级反应，反应速率常数k与氢氧化钠浓度成正比，反应活化能为 52.25 $kJ\cdot mol^{-1}$，在溶液里酯的水解反应活化能为 46.82 $kJ\cdot mol^{-1}$，两者很接近。可是当压缩膜时，反应速率减小，同时羟基被挤出表面。

4. 混合膜

凡是由两种以上两亲分子相互混合而形成的膜，叫混合膜。这两种物质的膜，可以互不相溶，也可按化学计量式进行化学反应。这是两种极端情况，大多数是处在两者之间。Harkins 等曾研究了醇、酸和胺的混合膜，认为长链的胺和酸、硬脂酸和十八醇在表面膜上都能形成 1:1 的化合物。目前研究最多的是生物物质混合膜，实验表明甾醇和致癌的碳氢化合物所形成的混合膜中有缔合物存在。若用麦角甾醇、胆甾醇和卵磷脂展开的膜，在亚相溶液内注入十六烷基硫酸钠时，表面压会随时间而升高，可达 60 $mN\cdot m^{-1}$。这种作用叫“穿透作用”(penetration)，就是在亚相中的表面活性分子会穿入单分子膜内，起到扩散和稀释作用。其他一些

低分子量脂肪酸或醇，也可以使甾醇所形成的膜有明显的扩张现象。

6.15 LB 膜

将不溶性薄膜转移到固体表面上，并保持其定向排列的分子层结构，这就是LB膜，[18,19]是由Langmuir和Blodgett创造的。近年来利用此技术、进行分子组装，成为一种新型光电技术。LB膜在高新技术中有着重要意义，它能在分子水平上控制物质的结构和组成，从而获得性质优良的材料。例如，脂肪酸膜有非常好的绝缘性能，单层电阻达$10^9\Omega$以上。LB膜具有超薄性能，对于微电子学和分子电子学有重要意义。利用不溶性膜的混合技术，可将一些有光学、化学或生物功能的分子夹带在成膜分子中，构成有特殊性能的LB膜，可以发挥其功能分子的特性。由于LB膜的结构特点，还能产生一些特殊效果。例如，常利用增感剂将光能传递给具有某种特殊功能的受体，这种转化的有效性取决于增感剂与受体分子间距离。[16,17]

图6-20为三种类型LB膜的制法。当将固体表面(板)浸入有单分子膜的表面时，膜分子的非极性端贴附到板上，如图6-20(a)。而当板向上移动时，液面上无单分子膜，膜已转移到板上，所以经一次浸入和拉出操作，在板上贴附了一层单分子膜。按此操作反复浸拉板，可形成膜分子的极性端与非极性端头-尾相接的多分子膜，称为X型多分子膜。

如果板的浸入和拉出都与有膜的液面相接触，如图6-20(b)，则每一次浸拉操作会有两层单分子膜贴附在板上。经多次浸拉操作后，在板上贴附多分子膜，膜分子的极性端相对，即头-头相连，这种多分子膜称为Y型多分子膜。

板浸入时与无膜的液面相接触，拉出时与有膜的液面相接触，经一次浸拉操作后，在板上贴附头-尾相连的多分子膜，不过与板接触的是极性端，这种膜称为Z型多分子膜。

由于LB膜的层数、厚度和膜内分子的取向等都在分子水平上而且可人为控制，因此可使对界面科学的研究更加深入。厚度为纳米级的分子有序排列的LB膜在现代高科技领域展示了良好的应用前景，[20]有望在生命科学和信息技术的发展中发挥重要作用。[21]

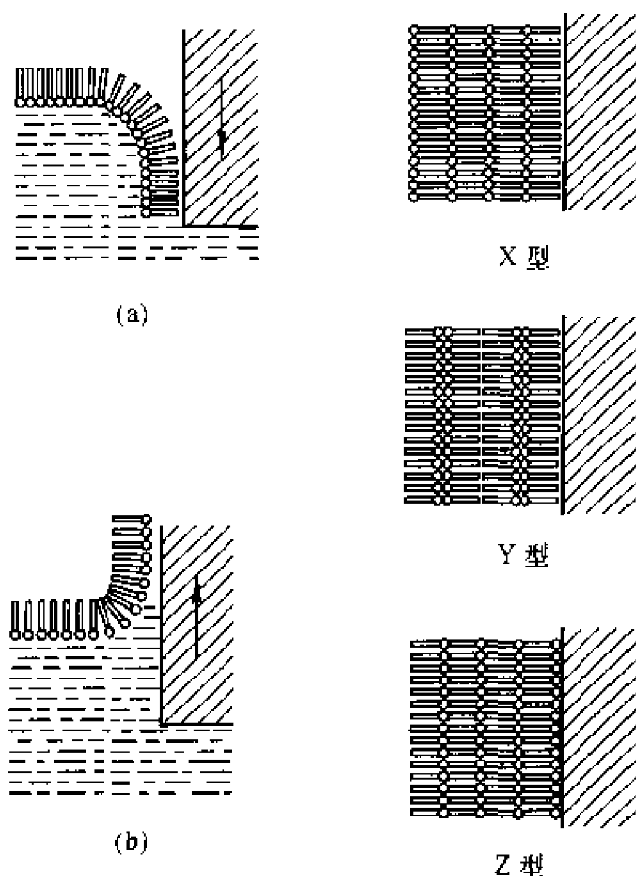


图 6－20 三种 LB 膜的形成

参考文献

1. 赵国玺．表面活性剂物理化学．北京:北京大学出版社,1990
2. Zhao G. X, Zhu B. Y. Colloid Polym. Sci. 1983,261,89
3. Rosen M J, Chem. Tech. 1993,23,30
4. Taeger D. A, et al. Langmuir. 1997,13,5563
5. 徐桂英等．日用化工．1996,2,25
6. 姜永材等．化学学报．1997,55,1179
7. Ali A A, Makkloufi R. Colloid Polym. Sci. 1999,277,270
8. 徐桂英等．化学学报．1997,55,1179
9. Fendler J H 著．膜模拟化学．程虎民,高月英译．北京:科学出版社,1995
10. 赵振国,马季铭等．高校化学学报．1997,18,1527
11. Davies J T. 2nd. Proc. Inten. Congr. Surface Activity. 1957
12. Becher P, Birkman R. L. J. A. O. C. S, 1964,41,169
13. 朱步瑶等．化学通报．1990,9,1

14. Viscu M I, et al. Langmuir. 2000,16,2105
15. 顾惕人 . 化学通报 .1962,406;1964,361
16. Chen X, et al. Macromolecules. 1996,29,5658
17. Zhang R J, et al. Thin Solid Films. 2000,363,275
18. Langmuir I. Trans. Faraday Soc. 1920,15(111),62
19. Blodgett K, B. J. Am. Chem. Soc. 1934,56,495
20. Chen C H. J. Phys. Chem. 1982,86,3559
21. Wang G X, et al. Archivs Biochem. Biophys. 1993,301(2),330

第七章　乳状液与泡沫

7.1 乳 状 液

乳状液是一个非均相体系，其中至少有一种液体以液滴的形式分散在另一种液体之中，分散的液珠直径一般大于0.1μm。此种体系皆有一个最低的稳定度，这个稳定度可因有表面活性剂或固体粉末之存在面大大增加。通常，把乳状液中以液珠形式存在的那一个相称为内相(分散相或不连续相)，另一个相称为外相(分散介质或连续相)。

乳状液总有一个相是水(或水溶液)，简称为“水”相。另一相是与水不相溶的有机液体，简称为“油”相。外相为水、内相为油的乳状液，称为水包油型乳状液，用“O/W”来表示。例如，牛奶是奶油分散在水中形成的O/W型乳状液；外相为油、内相为水的乳状液，称为油包水型乳状液，用“W/O”来表示。例如，天然原油一般为W/O型乳状液。

单靠油和水混合不易得到稳定的乳状液，即使形成了乳状液，不久又会分散成油和水两相。如果加入一些表面活性剂就可以得到比较稳定的乳状液。凡是能提高乳状液稳定性的物质都称为乳化剂。按乳状液的类型可将乳化剂分成两大类：能形成W/O型稳定乳状液的称为油包水型乳化剂，另一类能形成O/W型稳定乳状液的称为水包油型乳化剂。

W/O型和O/W型两类乳状液在外观上并无多大区别，通常可以采用以下几种简单方法加以鉴别。

(1) 稀释法　乳状液能为其外相液体所稀释，所以凡是其性质与乳状液外相相同的液体就能稀释乳状液。如牛奶能被水稀释，所以它是“O/W”型乳状液。

(2) 染色法　将极微量的油溶性染料加到乳状液中，若整个乳状液带有染料颜色的是W/O型乳状液，如果只有液滴带色的是O/W型乳状液。若用水溶性染料其结果恰好相反，整体带色的是O/W型乳状液，仅液滴带色的为W/O型乳状液。常用的油溶性染料有红色的苏丹Ⅲ等，

水溶性的染料有荧光红、亚甲基蓝等。

(3)电导法　以水为外相的 O/W 型乳状液有较好的导电性能，而 W/O 型乳状液的导电性能却很差，因此可通过电导的测定来区别乳状液类型。但是如果水相含量很高的 W/O 型乳状液，或用离子型乳化剂所生成的 W/O 型乳状液，有时也会有较高的导电性能。

乳状液是胶体化学中应用较广泛的体系之一。因此对乳状液理论的研究一直是人们很感兴趣的课题。尤其是近几年来，该领域的研究空前活跃并取得了一系列进步。[1,2]

7.2　乳状液的物理性质

实验表明，对于简单的乳状液，其类型及内相液珠的大小和数量是决定乳状液物理性质的主要因素，由以下几方面作简要说明。

1. 外观和液珠大小

用不同的制备方法可以得到不同大小的液珠，它们对光的吸收、散射、反射等性质不同，所以具有不同的外观，如表 7－1 所示。因此，可以根据乳状液的外观，大致判断内相液珠大小的分布情况。

表 7－1　乳状液外观与液珠大小的关系

液珠大小	外观
大滴	可分辨出有两相存在
大于 1μm	乳白色乳状液
1～0.1μm	蓝白色乳状液
0.1～0.05μm	灰色半透明
小于 0.05μm	透明

2. 光学性质

通常乳状液的分散相和分散介质的折光率不同，光线在液珠表面上会发生反射、折射与散射等现象。当液珠直径大于入射光的波长时，就会发生反射。如液珠远小于入射光的波长，光线可完全透过，乳状液呈透明状。如液珠直径略小于入射光的波长，则发生散射现象。如液珠是透明

的，就有可能产生折射现象。

常见乳状液的液滴大小大部分在 0.1～10μm 的范围内，而可见光的波长在 0.4～0.8μm 之间，大部分乳状液有反射现象而呈乳白色，乳状液就是由此而得名。如果液珠较小时，则发生散射，这时乳状液呈灰蓝色的半透明液体；如分散相与分散介质的折射率相同，得到的是透明乳状液。

3. 粘度

决定乳状液粘度的因素有：外相粘度、内相粘度、内相的体积分数、液珠的大小以及乳化剂的性质等。如果分散相的浓度不太大，则乳状液的粘度主要由外相（分散介质）的粘度所决定。内相含量对乳状液体系粘度的影响，可以粗略地用 Einstein 公式 $\eta=\eta_0(1+k\phi)$ 来表示，但有偏差。产生偏差的原因是液滴并不是刚体，当乳状液的内相浓度达 50% 左右，此时的乳状液不但不符合 Einstein 公式，而且与牛顿型流体也相差甚远。

Sibree 研究了一系列石油在水中的乳状液后，得出下列关系式能较好地反映乳状液粘度与内相浓度的关系：

$$\eta=\frac{\eta_0}{1-(h\phi)^{1/3}} \tag{7-1}$$

式中，η 为乳状液的粘度，η_0 为外相粘度，ϕ 为内相的体积分数，h 是常数，称为体积因子，大约在 1.3 左右。h 值一般随内相含量的增加而降低。

一般认为，内相粘度对体系的影响是液珠内的液体产生环流所致，所以内相粘度高时体系的粘度也增高。当内相粘度很大时，可以把液珠看作固体质点，这样在数学处理时就比较方便。事实上液膜性质对体系粘度的影响远比内相性质显著，这与乳化剂的性质有关。乳化剂对乳状液粘度的影响大体上有以下三种可能性。

（1）部分乳化剂进入油相，与之生成凝胶。

（2）在界面上的乳化剂可以改变一种液体在另一种液体的分散程度，因而改变了体积分数 ϕ。

（3）在水溶液中乳化剂形成的胶束，对油相有加溶作用，因而影响粘度。

Sherman 指出，乳化剂与乳状液粘度的关系符合以下经验公式：

$$\ln(\eta/\eta_0)=ac\phi+b \tag{7-2}$$

式中，c 为乳化剂浓度，a 和 b 是常数，η、η_0 及 ϕ 代表的物理意义同前。

4. 电性质

对乳状液的电性质研究最多的是电导率，因为用电导法辨别乳状液的类型比较简便，而且也是研究乳状液破乳和转相过程的重要手段。在为数众多的乳状液中，目前对原油乳状液的电导性质研究得比较透彻，因为世界上早已普遍应用电方法来破坏原油乳状液以达到原油脱水目的。

W/O 型乳状液的电导率既与含水量有关，也与温度有关。例如，原油的电导率一般为 $1\times10^{-6}\sim2\times10^{-6}\mathrm{S\cdot cm^{-1}}$，若其含水量增加，则电导率也相应增大。含水量为 50% 的乳状液，其电导率比无水原油高 2～3 倍；当温度升高到 90℃，电导率可增加 10～20 倍。对含水量较低的原油一般可以用电导率来测定其含水量。在高压电场下（$1\sim2\ \mathrm{kV\cdot cm^{-1}}$），用显微镜可以观察到原油乳状液中的水珠像一串珠子似的排列成行，最后小珠合并成大水滴。在电场下其他乳状液也有类似现象，甚至 O/W 乳状液也可以在电场下破乳，所不同的是小油珠合并成大油滴析出。

7.3 乳状液的稳定因素

乳状液是高度分散的不稳定体系，因为它有巨大的界面，所以体系的能量较高。例如，$10\mathrm{cm^3}$ 的苯在水中分散成 $0.1\mu\mathrm{m}$ 的油珠，其总面积可达到 $300\ \mathrm{m^2}$。已知 20℃ 时苯－水之间的界面张力为 $35\ \mathrm{mN\cdot m^{-1}}$，所以体系的表面能约为 10.46J。但事实上，乳状液均能稳定一定的时间。为了提高乳状液的稳定性可以采取如下几方面的措施：

(1) 降低油水间的界面张力　加入表面活性剂是达到此目的的最有效方法。例如，煤油与水的界面张力为 $40\mathrm{mN\cdot m^{-1}}$，加入适当的表面活性剂，界面张力可降低到 $1\mathrm{mN\cdot m^{-1}}$，这样使油分散在水中就容易得多，相对地减少了表面能，提高了体系的稳定性。

但是对乳状液而言，仍然会力图减少界面积来降低体系的能量，最后总要导致乳状液的分层破坏。

(2) 增加液珠界面的电荷　乳状液的液珠上所带电荷的来源有：电离、吸附和液珠与介质之间的摩擦。其主要来源是液珠表面上吸附了电离的乳化剂离子，特别是 O/W 型乳化剂。例如，用皂类稳定的 O/W 型

乳状液，皂类离子靠疏水力吸附在液珠界面上，而伸向水相的那些羧基是带负电的。如果是 W/O 型乳状液，或者用非离子型表面活性剂所稳定的乳状液，可能是液珠与介质摩擦而产生电荷。根据经验，凡是两物接触，介电常数较高的物质带正电，介电常数低的带负电。在乳状液中，水的介电常数远比常见的其他液体为高，故 O/W 型乳状液中的油珠多数是带负电的，而 W/O 型乳状液中的水珠则往往带正电。

乳状液的液珠带电，液滴相互接近时产生排斥力，从而防止液滴聚结。因此前一章所讨论的扩散双电层理论在这里也是适用的，所不同的是，前者讨论的是固体粒子的表面，而这里讨论的是液珠，是液－液界面，因此，液－液界面两边都有建立扩散双电层的可能。双电层的电势分布形式将取决于无机盐离子、表面活性剂的性质及其浓度。若无任何表面活性剂，界面两侧都有离子分布。V.D.Tempel[3]曾计算界面两侧的离子分布，所得的电势分布曲线见图 7－1(a)，虽然界面两侧电势都相当高，但是在 O/W 型乳状液表面上离子分布不宽，电位降不大，所以液滴能相互靠拢，体系很不稳定，有自动聚结的倾向。

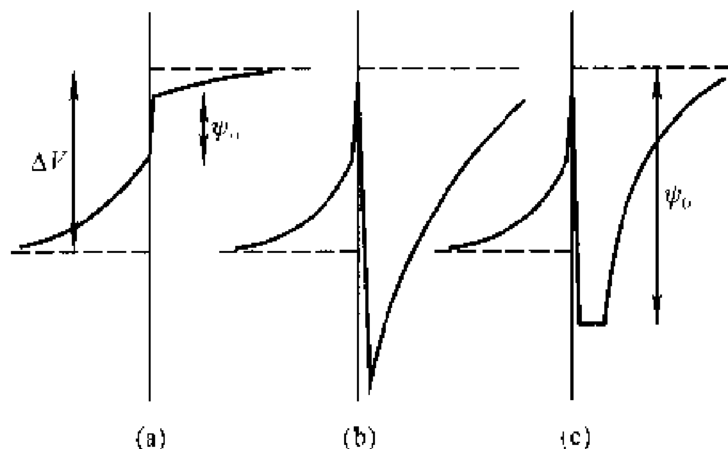


图 7－1　在乳状液中油－水界面的双电层

如果油－水界面上存在表面活性剂，而且又是用皂类所稳定的 O/W 型乳状液，可以想象活性剂分子都聚集在表面，分子的“离子头”伸入水中，将与它电荷符号相反的离子吸附过来，挤在它们中间，形成的混合层类似于 Stern 层，它只有零点几个纳米厚。相对于距界面较远的水相，它的电势为 ψ_0。由于溶液中离子浓度不变，在吸附了溶液中的离子以后，必然产生离子分布的重排。其电势分布曲线如图 7－1(b)所示，可以看

出电荷大多集中于水相，它的 ζ 电位可以很高，足以使乳状液稳定，有人估计其电势可高达 ±100 mV。

如果在乳状液内除了加入表面活性剂外，在水相中还加入大量无机电解质，那么可以预料扩散双电层的有效厚度会减小，同时电荷相反的离子也会挤入界面上表面活性剂行列，产生一层很薄的等电势层，如图 7－1(c)。它的电势分布宽度和陡度都比图 7－1(b)差，ψ_0 也较低，因此稳定性下降。

至于 W/O 型乳状液，多数人认为不可能存在有扩散双电层，实际上这种可能性还是有的，因为油相的介电常数低，只要有极其少量的离子，就能建立起相当厚的扩散双电层。Albers[4] 曾计算过 W/O 型乳状液的势能曲线，如苯中离子浓度仅为 10^{-10} mol·L^{-1}，其 $1/\kappa$ 值可达几个微米。因为双电层的电容量很小，所以只须少量电荷就可以得到很高的表面电势，下式示出了液珠在低浓度电解质时的相斥位能：

$$V_R = \psi_0^2 \varepsilon a^2 / H \qquad (7-3)$$

式中，ψ_0 是表面电势，ε 是介电常数，a 是液珠的半径，H 是液珠间距离。若将斥力和范德华引力结合在一起，并设 $A = 10^{-19}$ J，$a = 10^{-6}$ m，$\psi_0 = 25$ mV，则得图 6－2 的势能曲线，其势垒为 15 kT，这是比较高的势能，只有动能超过 15 kT 的液滴才能凝聚。因此乳状液一般表现出较高的稳定性。

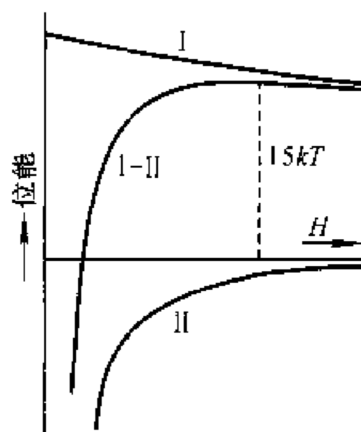


图 7－2　W/O 型乳状液的位能曲线
Ⅰ—库仑斥力　Ⅱ—范德华力
Ⅰ－Ⅱ—库仑斥力与范德华力之和

(3) 提高界面膜的强度

在油水体系中加入表面活性剂后，活性剂必然在界面上发生吸附并形成吸附膜，此膜的存在既降低了油－水间的界面张力，又可对分散相颗粒起保护作用。

界面膜与不溶性表面膜相似，在表面活性剂浓度较低时，吸附的分子少，界面膜强度小；表面活性剂浓度达到一定程度以后，界面上的分子排列紧密，分子排列愈紧密，吸附膜强度愈大，液珠合并时受到的阻力愈大，

形成的乳状液愈稳定。所以,用表面活性剂作乳化剂时,要加入足够量时才有较好的乳化效果。对同一乳化体系,各种乳化剂达到最佳乳化效果所需的量是不相同的,其乳化效果也有所差异,这些性能都与形成界面膜强度有关。

由表面活性剂的表面吸附膜研究表明,若乳化剂中含有脂肪醇、脂肪酸或脂肪胺等极性有机物时,不仅使界面膜强度大大提高,而且使界面粘度显著增大,从而导致起泡、乳化和降低溶液表面张力等的能力远优于纯的活性剂体系[4]。例如,十二烷基硫酸钠经提纯后,其临界胶束浓度为 8×10^{-3} $mol\cdot L^{-1}$,表面张力最低降至 38 $mN\cdot m^{-1}$,若混有少量$C_{12}H_{25}OH$,则临界胶束浓度大为降低,表面张力可下降到 22 $mN\cdot m^{-1}$。

产生这种现象的原因是表面活性剂与脂肪醇形成的混合吸附层中分子排列紧密,提高了表面膜的强度。用混合膜来增强乳状液稳定性的实例是很多的,如司盘 80 和吐温 40、十六烷基硫酸钠与十六醇或胆甾醇、十二烷基硫酸钠与月桂醇、月桂酸钠与月桂醇、脂肪酸盐与脂肪酸以及脂肪胺与季胺盐等。这些混合乳化剂由表面活性剂与极性有机物构成,极性有机物含有—OH、—NH_2、—COOH 基团,因此,两种分子不仅存在长的碳氢链之间的疏水引力,而且存在极性基团之间的离子－偶极子或氢键作用,有的甚至形成复合物,从而使界面层的分子排列紧密,吸附量显著增大,则混合吸附层的膜强度提高。

混合吸附层的形成可以进一步降低界面张力,如苯和 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $C_{10}H_{21}SO_4Na$ 水溶液的界面张力,可随逐滴加入十六醇而降低到接近于零。对于离子型的表面活性剂来说,增加界面层的吸附量还可能增加液珠界面的电荷量。这些因素都有利于稳定乳状液的形成。如果采用阴、阳离子表面活性剂混合体系作为乳化剂,则效果更佳。例如,正庚烷在辛基三甲基溴化铵与辛基硫酸钠的 1:1(摩尔比)混合溶液中的液滴寿命是单一组分同浓度溶液的 70 倍。[4]

(4) 固体粉末的稳定作用　影响乳状液稳定的因素有:界面张力、界面电荷及界面膜强度。以固体粉末为乳化剂时,界面膜强度是主要的。例如,碳酸钙、粘土、炭黑以及某些金属硫化物粉末等,这些固体粉末与表面活性剂一样,处于液体的界面上,所以能起到稳定乳状液的作用。

固体在界面上所表现的性质,决定于它对水、油的润湿情况,即决定于三个界面张力:固－水之间界面张力 $\sigma_{固-水}$,固－油之间界面张力 $\sigma_{固-油}$,以及油－水之间界面张力 $\sigma_{油-水}$,它们之间有以下三种情况:

(1) 若 $\sigma_{固-油} > \sigma_{油-水} + \sigma_{固-水}$，固体完全处于水中；

(2) 若 $\sigma_{固-水} > \sigma_{油-水} + \sigma_{固-油}$，固体完全处于油中；

(3) 若 $\sigma_{油-水} > \sigma_{固-水} + \sigma_{固-油}$，或三个界面张力中没有一个大于另外两者之和，则固体处于油－水界面间，所以只有第三种情况的固体粉末才能起到稳定乳状液的作用。处于界面上的固体粉末的界面张力可用式(1－73)来表示：

$$\sigma_{固-油} - \sigma_{固-水} = \sigma_{油-水}\cos\theta \tag{7-4}$$

由此式可知，固体对水或油的润湿程度，将取决于接触角 θ。当 $\theta<90°$时，$\cos\theta>0$，则 $\sigma_{固-油} > \sigma_{固-水}$，这时固体大部分在水中。当 $\theta>90°$时，$\cos\theta<0$，则 $\sigma_{固-水} > \sigma_{固-油}$，这时固体大部分在油中。当 $\theta=90°$时，$\sigma_{固-水} = \sigma_{固-油}$，固体在水和油中将各占一半。这三种情况可以用图 7－3 来表示。

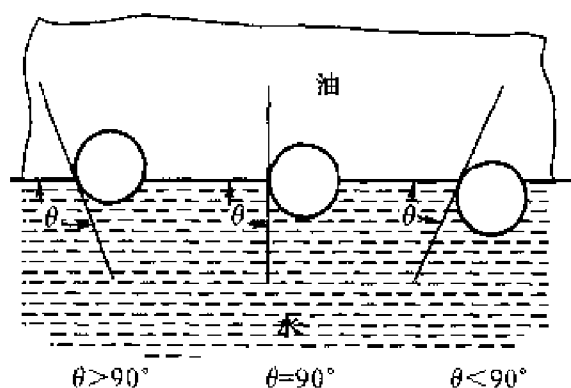


图 7－3　固体质点在油－水界面分布的三种形式

从能量角度看，要形成稳定的乳状液，油－水之间的界面能量应越低越好，所以只有被外相液体润湿较好的固体粉末，才能满足这一要求，以图7－4 示之。因此，$\sigma_{固-油} > \sigma_{固-水}$时形成 O/W 型乳状液；$\sigma_{固-水} > \sigma_{固-油}$时形成 W/O 型乳状液。$\sigma_{固-水} = \sigma_{固-油}$时形成的乳状液不稳定。

有很多实例可以证实上述的分析是正确的，如氢氧化铁、铜、锌、铝等金属粉末以及碱性硫酸盐和二氧化硅等易被水润湿的固体粉末，能使原油－水的体系形成较稳定的 O/W 型乳状液，而用碳黑、煤烟和松香等易为油所润湿，可以得到 W/O 型乳状液。

固体粉末若用表面活性剂处理以后，由于表面活性剂分子在固体表面吸附后改变了固体表面的亲水亲油性质，因此改变了它的乳化性能。如 $BaSO_4$ 粉末，若用十二烷基硫酸钠处理，就可以得到较稳定的 W/O 型

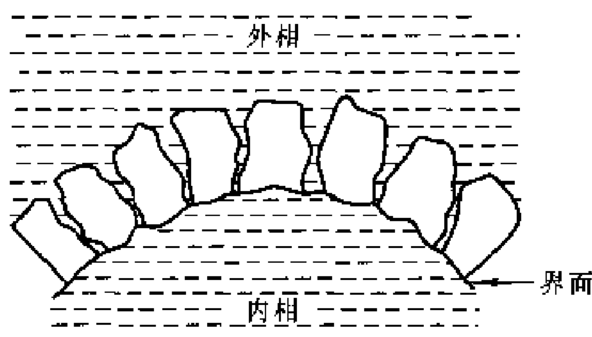


图 7－4　乳状液为固体粉末所稳定

乳状液，其接触角为 120°左右。若用十二酸钠处理以后，固体完全为水所润湿，则得 O/W 型乳状液，其接触角为 60°左右。

以固体粉末作乳化剂的乳状液由于粉末在界面上形成坚固的界面膜，所以表面活性剂在界面上所形成的膜趋于固体状态时，这种乳状液也就相当稳定。

7.4　影响乳状液类型的因素

最初人们认为由两种液体所构成的乳状液，总是量多的液体为外相，量少的为内相。但事实证明，这种看法是片面的，现在已经可制成内相为 90％以上的乳状液。

影响乳状液类型的因素很多，有时某因素起主要作用，条件改变了则另一个因素将起主要作用。现将各影响因素分别讨论如下。

1. 相体积与乳状液的类型

如果分散相均为大小一致的不变形的球形液珠，根据立体几何计算，任何大小的球形、最紧密堆积的液珠体积只能占总体积的 74.02％，如图 7－5(a)所示。若分散相体积分数大于 74.02％，乳状液就会破坏变型。如水的体积占总体积的 26％～74％时，O/W 型和 W/O 型的两种乳状液都有形成的可能。若小于 26％时只能形成 W/O 型乳状液，若大于 74％时则只能形成 O/W 型乳状液，橄榄油在 KOH 水溶液中形成的乳状液就是遵循这个规律。

在大多数情况下，乳状液的液珠大小不一，甚至有时内相是多面体结

构，见图 7－5(b)、(c)。在此类情况下，相体积和乳状液类型的关系就不符合上述规律。对于后两种情况，内相体积可以大大超过 74%。但要制得这类乳状液是不容易的，要有相当高效的乳化剂，有时需要用特殊手段。

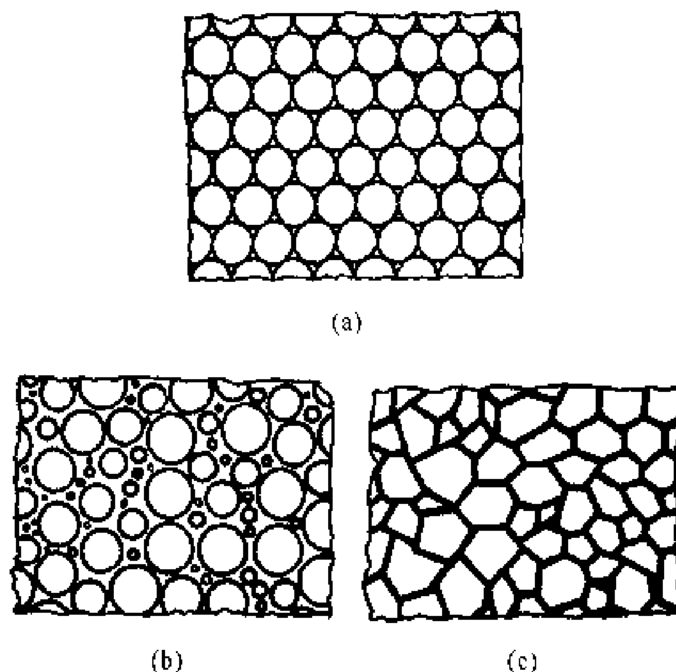


图 7－5　几种乳状液的形态

(a) 均匀乳状液液珠所形成的密堆集乳状液体积占 74.02%

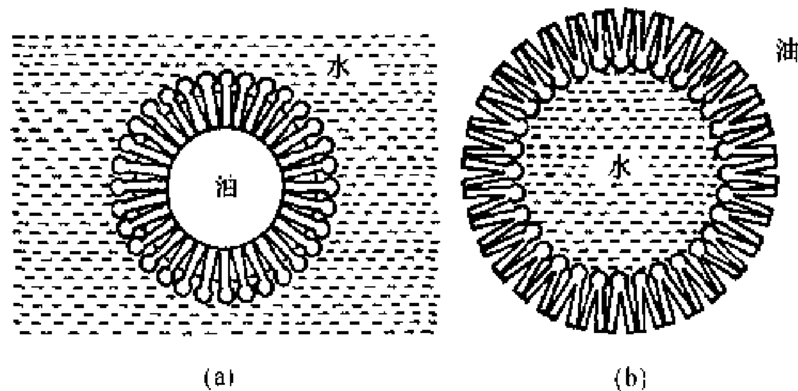
(b) 不均匀液珠所形成的密堆集乳状液

(c) 非球形液珠所形成的密堆集乳状液

2. 乳化剂分子构型与乳状液的类型

乳化剂分子对体系的稳定作用与其在液珠表面上形成密集的吸附层有关，乳化剂分子的空间构型对乳状液的类型起重要作用，如一价金属皂常形成 O/W 型乳状液，二价金属皂则形成 W/O 型乳状液，图 7－6 可示意出构型的作用。

分子的空间构型是指分子中极性基团和非极性基团的截面积大小之比。用 $d_{极}$ 表示极性基团截面积，$d_{非极}$ 表示非极性基团的截面积，从两者之比 $d_{极}/d_{非极}$ 即能预示可能形成的乳状液类型。以辛烷与水(1∶1)的体系为例，选用相同浓度($0.1\ mol \cdot L^{-1}$)的乳化剂，所得乳状液类型见表 7－2。



(a)　　　　(b)

图 7－6　皂类稳定乳状液示意图

(a) 一元金属皂对 O/W 型乳状液的稳定作用

(b) 二元金属皂对 W/O 型乳状液的稳定作用

表 7－2　活性剂分子构型与乳状液类型

乳　化　剂	$d_{极}/d_{非极}$	类　型
$C_{12}H_{25}NHCOCH_2N(CH_3)_2Cl$（N 上连 $CH_2C_6H_5$）	2.46～2.66	O/W
$C_{16}H_{33}N(C_4H_9)_2 \cdot C_3H_7I$	2.00	O/W
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 . C_6H_5)Cl$	1.86	O/W
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	1.32	O/W
$(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl$	0.53～0.74	W/O
$C_{16}H_{33}N(C_8H_{17})_2 \cdot C_3H_7I$	0.50	W/O

将乳化剂比喻为两头大小不同的楔子，若要楔子排列得紧密且稳定，截面小的一头总是指向分散相，截面大的一头留在分散介质中，此即为楔子理论。按照此理论，就很容易理解为什么一价金属皂形成 O/W 型乳状液，而二价金属皂形成 W/O 型乳状液。尽管楔子理论能比较形象地说明乳状液类型与乳化剂分子构型的关系，但也常有例外，像用银皂作乳化剂时，按楔子理论应当得到 O/W 型乳状液，而实际上却往往得到 W/O 型乳状液。

3. 乳化剂溶解度与乳状液的类型

在一定温度下，乳化剂在水相和油相中的溶解度之比应为常数，定义为分配系数。以辛烷和水的体系为例，不同乳化剂的分配系数和乳状液

类型的关系见表 7－3。

表 7－3　乳化剂的溶解度与乳状液类型

乳　化　剂	分配系数	类　型	稳定时间
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	100	O/W	很稳定
$C_{16}H_{33}N(C_4H_9)_2 \cdot C_3H_7I$	65	O/W	24 天
$C_{16}H_{33}N(C_8H_{17})_2C_3H_7I$	35	O/W	3～5 min
$(C_{16}H_{33})_2N(CH_3)_2Cl$	4	W/O	5～10 min

表中数据表明，分配系数比较大时，容易得到 O/W 型乳状液；相反，则得到 W/O 型乳状液。分配系数越大，则 O/W 型乳状液越稳定，越小则 W/O 型乳状液越稳定。实践证明，溶解度规则比楔子理论具有更普遍的意义。

4. 聚结速率与乳状液的类型

Davies 的研究结果表明，形成的乳状液类型与两种形式液滴（水滴和油滴）的聚结动力学有关。即当乳化剂、油和水一起搅拌时，油相和水相都分散成液滴，乳化剂分子吸附于液滴界面上，聚结速率快的那一相将成为外相。如果水滴的聚结速率远大于油滴，则形成 O/W 型乳状液，反之，则形成 W/O 型乳状液。若两种液滴的聚结速率相近，则相体积分数大者构成外相。Davies 以聚沉理论为基础建立了乳状液中液滴聚结速率的定量公式，提供了一种预测乳状液类型的简单方法。例如，在油水两相（乳化剂事先溶于其中一相）的界面上，测定单个水滴和油滴的存在时间（寿命），由此可以推断水滴和油滴的聚结速率以及乳状液的类型。

5. 润湿性与乳状液的类型

图 7－4 表明，固体粉末作乳化剂时，只有润湿固体的液体大部分存在于外相中，才能形成较为稳定的乳状液，即润湿固体粉末较多的一相在形成乳状液时构成外相。因此，接触角 $\theta<90°$ 时，固体粉末大部分被水润湿，则形成 O/W 型乳状液；当 $\theta>90°$ 时，固体粉末大部分被油润湿，则形成 W/O 型乳状液；当 $\theta=90°$ 时，形不成稳定的乳状液。

同样道理，在乳化过程中容器壁对水或油的润湿性也会影响乳状液的类型，亲水性强的容器易得 O/W 型乳状液，亲油性强的容器易形成 W/O 型乳状液。表 7－4 是用煤油、变压器油、液体石蜡为油相，用蒸馏

水、0.1mol·L⁻¹油酸钠、0.1%的磺酸钠和2%的磺酸钠水溶液为水相，在玻璃容器和塑料容器内进行实验所得的结果。表7－4说明，容器壁对某种液体易于润湿，这种液体在器壁上保持一层连续相，在搅拌时它不易被分散，而成为乳状液的外相。如果加入乳化剂的量足以克服容器壁润湿所带来的影响，那么形成乳状液的类型完全由乳化剂性质所决定，容器壁的影响可以忽略。

表7－4　容器性质对乳状液类型的影响

水相＼容器＼油相	煤油		变压器油		石油	
	玻璃	塑料	玻璃	塑料	玻璃	塑料
蒸馏水	O/W	W/O	O/W	W/O	O/W	W/O
油酸钠溶液($0.1mol \cdot L^{-1}$)	O/W	两种	O/W	W/O	—	—
磺酸钠溶液(0.1%)	O/W	W/O	O/W	W/O	O/W	W/O
磺酸钠溶液(2%)	O/W	O/W	O/W	O/W	O/W	O/W

6. 双界面张力与乳状液的类型

乳化剂是决定乳状液类型的主要条件。已知乳化剂聚集于油－水界面并形成膜，若将膜也看作一相，那么就有两个界面张力：膜与水的界面张力$\sigma_{膜-水}$和膜与油的界面张力$\sigma_{膜-油}$。通常，这两个张力大小不同，膜向界面张力高的那面弯曲，因为这样可以减少该界面的面积，结果在张力较高一边的液体就成为内相。

尽管乳状液的形成和稳定的研究有了很大进展，但也很难找出各种情况都适用的理论，以上所述，有些只限于特殊体系的经验规律，在某种情况下，或对另一些体系未必适用。

7.5　乳化剂的分类和选择

乳化剂一般可分为四大类：表面活性剂类乳化剂、高分子类乳化剂、天然产物类乳化剂以及固体粉末乳化剂，其中以表面活性剂类乳化剂最重要，因为它能按乳状液性质的需要进行设计和合成。目前，无论在数量上还是品种上，或者从发展的前景上，其他类型的乳化剂都无法与之相比

拟。有关表面活性剂的性质和分类可参阅 6.1 节。

高分子乳化剂是分子质量很高的化合物，天然的有动物胶和植物胶等，人工合成的种类更多，如聚乙烯醇等。因为它们的分子质量较高，无法显著降低界面张力，但是在液珠的界面上，可以形成机械强度较高的界面膜。高分子化合物的其他性能也有利于乳状液的稳定，如羧甲基纤维素钠盐的平均相对分子质量在五万以上，它能提高 O/W 型乳状液的水相粘度。根据 Stokes 方程，乳状液液滴的沉降速率与体相的粘度成反比，所以，高分子的加入有利于提高乳状液的稳定性；在界面膜上的高分子化合物，能增加分散相和分散介质间的亲和力，也有助于乳状液的稳定。

高分子乳化剂中的聚氧乙烯或聚氧丙烯类的非离子型表面活性剂，可以根据它们的含量或二者比例来调节 HLB 值，获得适合于实际需要的乳化剂。“聚皂”是属于离子型高分子化合物，如羧甲基纤维素钠盐以及国产乳化剂农乳 600 号中的烷基苯乙烯和苯乙烯磺酸共聚物等，都是经常使用的乳化剂。高分子乳化剂的一个缺点是用量必须恰当，否则会得到相反的效果。

常见的天然乳化剂主要有以下几大类：磷脂类（如卵磷脂）、甾类（如羊毛脂）、水溶性树脂类（如阿拉伯胶、胍胶等）和海藻胶类（如藻蛋白酸钠、鹿角菜胶等）。后二类为多糖类化合物。一般说来，它们的乳化性能较差，所以经常与其他乳化剂混合使用。

如何从众多的乳化剂中选用较理想的乳化剂，一直是人们关注的实际问题。在生产实际中对乳化剂的要求不仅要考虑到技术效果，即用量少、体系稳定等，还要注意经济效果，即价格低廉、来源方便等，只有满足上述要求的乳化剂，才有实用价值。从技术观点来看，要得到效率高的乳化剂，最可靠的办法就是用实际体系进行直接试验。对于表面活性剂类型的乳化剂，HLB 值是有一定参考价值的数据，虽然不十分理想，但至少可以避免某些盲目性。如已知某体系的某类型乳状液所要求的乳化剂 HLB 值，那么据此来寻找合适的乳化剂，成功的可能性就比较大。现将某些体系配制乳状液所需要乳化剂的 HLB 值列于表 7－5 中。

表 7－5 的 HLB 值是由实验直接得到的，利用表面活性剂 HLB 值的加和性，选择一对 HLB 值相差较大的乳化剂，例如：司盘 60 和吐温 80，就可以按不同比例配制成具有不同 HLB 值的混合乳化剂，将此乳化剂制备成一系列的乳状液，测定各个乳状液的乳化效率，就可得到图7－7中

表 7-5 乳化各种油所需的 HLB 值

油相	HLB 值		油相	HLB 值	
	O/W	W/O		O/W	W/O
石蜡	10	4	苯	15	—
蜂蜡	9	5	甲苯	11~12	—
石蜡油	7~8	4	油酸	17	—
芳烃矿物油	12	4	DDT	11~13	—
烷烃矿物油	10	4	DDV	14~15	—
煤油	14	—	十二醇	14	—
棉籽油	7.5	—	硬脂酸	17	—
蓖麻油	14	—	四氯化碳	16	—

的钟形曲线。"◦"代表各个不同 HLB 值的混合乳化剂,乳化效率可以用乳状液的稳定时间来代表,也可以用其他稳定性质来代表。乳化效率的最高峰在 HLB 值为 10.5 处,据此结果,可以寻找 HLB 值为 10.5 的任何表面活性剂,作为这一对液体的乳化剂。"•"代表其他种类乳化剂的乳化效率,它们的 HLB 值都选定在 10.5,可见有些混合乳化剂的效率比原来效率最高的混合乳化剂还高,也有些比原来的低一些。

所以我们可以根据 HLB 值来选择某乳状液的配方,可任意选择一对乳化剂,在预期范围内改变其 HLB 值。在求得乳化效率最高的 HLB 值后,再改变乳化剂种类,但仍然维持此最高效率的 HLB 值,直到找到效率最高的一对乳化剂为止。值得注意的是,这里未提及乳化剂浓度,因为制备一稳定乳状液所要求的 HLB 值与乳化剂浓度关系不大。但在乳状液不稳定区域内,当乳化剂浓度很低,或内相浓度过高,对本方法确有影响。

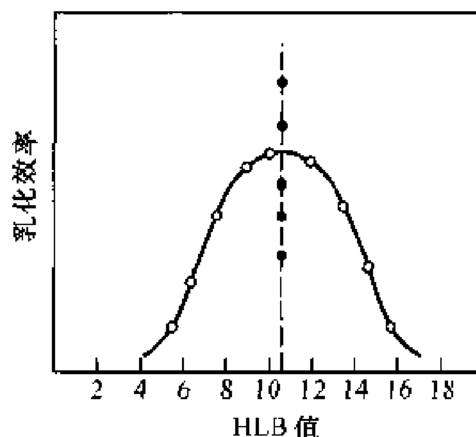


图 7-7 测定某一乳状液的 HLB 值

HLB 值只考虑了乳化剂本身的结构因素,所以,HLB 值并不能表明一个乳化剂的乳化效率(所需浓度大小)和效能(形成乳状液的稳定性),只能表示出所形成的乳状液可能的类型[5]。因为在一些情况下,一种乳

化剂的性能可随温度而变化，尤其是非离子型乳化剂。若一乳化剂在低温时能制成O/W型乳状液，高温时则可能转变成W/O型乳状液，因为温度升高，非离子乳化剂的亲水基团的水化作用减弱，则乳化剂分子的疏水性增强。相反，对于亲水性随温度升高而增强的乳化剂，则可能出现低温时形成W/O型乳状液，而温度升高后又转变成W/O型乳状液。

为了兼顾温度的影响，1964年Shinoda提出了"亲水亲油平衡温度"[12]（亦称HLB温度）的概念。乳化剂的亲水亲油特性刚好平衡时的温度为HLB温度，亦称转相温度(phase inversion temperature)，即乳状液由O/W型转变为W/O型时所对应的温度，以PIT示之。PIT与体系中乳化剂的性质及浓度、油相组成都有关系。PIT与乳化剂的HLB值呈近似直线的关系，乳化剂的HLB值越高，形成的乳状液的PIT越高；对于指定的乳化剂，其HLB值是一定值，而PIT则随体系特性而变。因此PIT能较真实地反映乳化剂在指定条件下的亲水亲油性质。

利用PIT选择乳状液的乳化剂时，可用3%～5%的乳化剂乳化等体积的油相和水相，加热到不同的温度并同时进行搅拌，通过电导等方法随时对乳状液进行测量，确定乳状液的转相温度。通常认为，要制备O/W型乳状液，得到的PIT比乳状液储存温度高20～60℃较为合适；若要制备W/O型乳状液，选择的乳化剂的PIT比乳状液储存温度低10～40℃较为合适。

实际上，选择乳状液的乳化剂时，常常开始用HLB值确定，然后用PIT进行检验。有时还可参考以下几个因素：

(1) 乳化剂与分散相的亲和性　要求乳化剂的非极性基部分和内相"油"的结构越相似越好，这样，乳化剂和分散相亲和力强，分散效果好且用量少，乳化效率高。

(2) 分散相和分散介质的亲和性　如果分散相是"油"，乳化剂与油相亲和力强，HLB值较小，但这种乳化剂与分散介质亲和力就弱，所以仍然不够理想。一个理想的乳化剂，不仅与油相亲和力强，而且与分散介质有较强的亲和力。实际上要同时兼顾这两方面要求是做不到的，所以在实际应用时，往往把HLB值小的乳化剂与HLB值大的乳化剂混合使用比用单一乳化剂效果好。图7-8定性地描述了两者的相互关系。

(3) 乳化剂对乳状液带电的影响　乳状液的液珠带电有利于乳状液的稳定，所以选用离子型乳化剂比较合适，并应注意与乳状液的电荷相同，以免引起电荷中和而破坏。

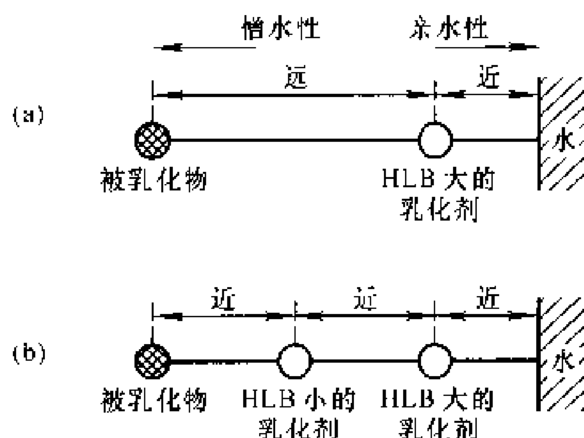


图 7－8　乳化剂配合使用原理图

(a) 乳化分散剂溶于水，但不能很好乳化的示意图

(b) 用 HLB 值小的乳化剂将两者连接起来稳定乳化的示意图

(4) 某些乳状液体系的特殊要求　在食品工业中的乳状液，乳化剂必须无毒且无特殊气味等。纺织工业用乳化剂必须不影响织物的染色、洗涤和进一步处理。有时因特殊需要，必须用某种乳化剂，但此种乳化剂的乳化效果不好，这时可选择另一种效果良好的乳化剂与其混合使用。

7.6　乳状液的制备

要制备某一类型的乳状液，除了选好乳化剂外，还要注意乳状液的制备方式，就是采取什么途径把一个液体分散在另一液体中。在实验室中最简单的方式，就是用手振摇。经验证明，间歇震荡比连续震荡的效果好，两次振摇间隔时间以 10s 为宜。但振摇过于激烈，或时间过长，效果未必更好，这可能是由于乳化剂吸附到新形成的液珠表面需要一定时间，倘若液珠在尚未稳定之前受到外界扰动，将使液珠相互碰撞的机会增多，而易于聚结。

用手振摇方式所制得的乳状液一般是多分散性的，液珠大小不均匀且其直径较大，通常约在 50～100 μm 之间。因为在制备乳状液时，要将内相分散成液珠(即形成巨大的界面)需要能量，而一般的振摇往往不能将液珠分散得很细很匀，所以要制备细的乳状液，就需要用特殊的设备，提供更激烈的振荡，这样才能得到更细的乳状液。以下是制备乳状液需要进行的几项工作。

1. 乳化设备的选择

(1) 机械搅拌　选择带有螺旋桨的、具有较高速度的搅拌器，使两种液体剧烈搅拌而混合。这种方法所需设备简单，操作方便，是工业生产和实验室中最易实现的一种方式。但是由此法所制的乳状液分散度低，均匀性差且容易混入空气。

(2) 胶体磨　胶体磨的主要部件由固定子和转子组成，转子的速度一般为 $1\times10^{3}\sim2\times10^{4}\,r\cdot min^{-1}$。所以在固定子与转子之间产生很大的剪切力，靠这种力就可以乳化液体。操作时液体是从固定子与转子之间的隙缝中通过，隙缝的宽窄可以根据需要加以调节。

(3) 均化器　将被乳化液体加压，从一可调节的狭缝中流过，以达到乳化的目的。均化器设备简单、操作方便，其主要部分是一个泵，可根据需要加大压力，提高分散度。这种方式可得到分散度高、均匀性好的乳状液。各种类型的均化器不同之处主要在于阀门设计。

(4) 超声波乳化器　是实验室中常用的乳化方式，通常借压电晶体或磁致伸缩来产生超声波，在工业上，由于得不到大功率的超声波发生器，所以不能作为产生大量乳状液的手段。最近用哨子形喷头，可以得到很均匀很细小的稳定乳状液。它的构造是将液体从一小孔中喷出，射在一极薄的刀刃上，刀刃发生共振，其振幅和频率由刀的大小厚薄及其他物理性质所控制。若频率足够高，液体在极其激烈的振动中将发生乳化。

以上所介绍的各种乳化方式的乳化效果并不一样，若将50%的油用某种非离子型表面活性剂作乳化剂，那么用各种不同型式乳化设备进行乳化的结果如表7-6所示。

表7-6　乳化方式与颗粒分布

乳化方式	粒子大小/μm		
	1%乳化剂	5%乳化剂	10%乳化剂
螺旋桨	不乳化	3~8	2~5
胶体磨	6~9	4~7	3~5
均化器	1~3	1~3	1~3

结果表明，乳化器方式不同，乳化效率也不一样，而且对某一种体系用一种方式进行分散时，最多只能达到某分散度，企图利用延长时间的方法提高分散度是徒劳的。从乳化全过程来看，仅在开始一段时间内分散

度随时间增加，达到一定时间后分散程度就不再改变了。

要得到分散很细的乳状液，还应注意到乳化剂浓度的影响。通常乳化剂浓度要在一个适合的范围内，才会得到较好的乳化效果。

除了乳化工具外，还要注意加料顺序、方式、混合时间和温度等，如果方法使用恰当，不必经过剧烈的搅拌混合就可获得稳定性良好的乳状液。通常用的有以下几种方法：

(1) 转相乳化法　将乳化剂先溶于油中加热，在剧烈搅拌下慢慢加入温水，加入的水开始以细小的粒子分散在油中，是 W/O 型乳状液。再继续加水，随着水的增加，乳状液变稠，最后转相变成 O/W 型乳状液。也可将乳化剂直接溶于水中，在剧烈搅拌下将油加入，可直接得 O/W 型乳状液。若欲制得 W/O 型，则可继续加油，直至发生变型。用这种方法制得的乳状液，液珠大小不匀，而且液珠偏大，但方法简单。

(2) 自然乳化分散法　把乳化剂加到油中，制成溶液，在使用时，把溶液直接投入水中，可制成 O/W 型乳状液，有时需要稍加搅拌。农药乳状液，如敌敌畏乳剂就是以此法制得 O/W 型乳状液。

(3) 瞬间成皂法　将脂肪酸溶于油中，碱溶于水中，然后在剧烈搅拌下将两相混合，瞬间界面上生成了脂肪酸钠盐，这就是 O/W 型乳化剂。用这种方法制得的乳状液十分稳定，方法也较简单，只要搅拌就行。

(4) 界面复合物生成法　在油相中加入一种易溶于油的乳化剂，例如司盘 60。在水相中加入一种易溶于水的乳化剂，例如吐温 80。当水和油相互混合，并剧烈搅拌时，两种乳化剂在界面上由于某种作用，形成稳定复合物，用这种方法所制得的乳状液也是十分稳定的。

(5) 轮流加液法　将水和油轮流加入乳化剂内，每次少量加入，制备某些食品乳状液就是用此法。

以上几种方法以转相乳化法较差，乳状液液珠不仅粗，而且大小不匀，是不很稳定的乳状液，若混合后用匀化器或胶体磨再处理一次，就可得到均匀的乳状液。制备用皂类为乳化剂的稳定乳状液，以瞬间成皂法最好。如将此乳状液再用均化器处理一次，可得到均匀且稳定的产品。

衡量乳状液质量的指标是多方面的，包括粒子大小分布、分层速度、外观、粘度等。所以应当根据实际需要来选择乳化方法，不能一概面论。

7.7　复合乳状液

复合乳状液(亦称多重乳状液)是指分散相的水滴中含有油,或分散相的油滴中含有水的分散体系。含有水滴的油滴分散在水相中所形成的乳状液,称为水－油－水(W/O/W)型复合乳状液;而含有油滴的水滴分散在油相中所形成的乳状液,称为油－水－油(O/W/O)型复合乳状液。复合乳状液通常可分为三种类型,A类是分散相微滴中包含一大的内部微滴;B类是分散相微滴中包含许多(一般为几个到十多个)的内部微滴;C类是分散相大滴中捕获了大量的极小且紧密堆积的微滴,如图7－9所示[5]。

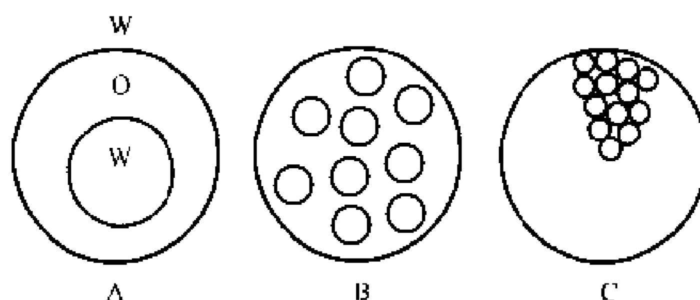


图7－9　复合乳状液类型示意图

复合乳状液最早由Seiftiz(1925年)发现,直到20世纪60年代后才受到人们的重视。由于这种乳状液具有与囊泡相似的结构和功能,如可以在三个被膜分隔开的不同相区(油相/水相/油相,或水相/油相/水相)溶解不同的活性物质,并防止它们之间的相互作用,所以在医药、食品和化妆品工业中有着重要应用。如将有效成分加入到乳状液的最内相,有效成分要通过两个界面才能释放出来,因此可以延缓有效成分的释放速度,延长有效成分的作用时间。如果将W/O/W复合乳状液用于化妆品,它既具有W/O型乳状液的优良洗净效果和良好的润肤作用,又具有O/W型乳状液良好的涂抹性,且无油腻感觉。这种复合乳状液化妆品还可增加对皮肤的保湿性,是制备含有生物活性成分化妆品的理想剂型。

复合乳状液的制备通常包括两个步骤[6],如制备W/O/W型复合乳状液,先将电解质水溶液在高剪切速度下滴入含有乳化剂Ⅰ的油中,此乳

化剂应当是低 HLB 值的，所得乳状液为 W/O 型，其液滴大小为 1μm 左右。再将高 HLB 值的乳化剂Ⅱ溶于水相中，在低剪切速度下滴入已制备好 W/O 型乳状液，可得大液滴(10～100μm)外相为水的多重乳状液。这种乳状液为 W/O/W 型复合乳状液。电解质的加入是为了平衡内外相的渗透压，因为要使复合乳状液稳定，必须使外相的渗透压略低于内相。

复合乳状液的结构和分布可利用光散射和电子显微镜技术进行测定；渗透压法常用来检测外部连续相中自由电解质浓度以及从内部微滴向内部连续相中泄漏的信息。复合乳状液的流变特性是人们很感兴趣的内容，尤其是有关化妆品的研究中，复合乳状液的粘度和粘弹性是极为重要的参数。由于复合乳状液的结构在高切应力下容易被破坏，所以常采用振荡法来测量其流变特性[4,5]。

7.8　乳状液的不稳定性——分层、变型、破乳

从热力学观点来看，最稳定的乳状液最终是要破坏的，只是方式和时间上的差别而已。乳状液的不稳定性表现为分层、聚并、絮凝、变型和破乳。每种形式都是乳状液破坏的一个过程，它们有时是相互关联的。例如，分层往往是破乳的前导，有时变型可以和分层同时发生。

乳状液分层并不是真正的破坏，而是分为两个乳状液，在一层中分散相比原来的多，在另一层中则相反。如牛奶的分层是常见的现象，它的上层是奶油，在上层中乳脂(分散相)约占 35%，在下层中约为 8%。

不能用 Stokes 公式来描述分层速率，因为它仅能表示一个液球移动速率。而乳状液的分层是整体的，其分层速度是分散相重心移动速率。如果乳状液有 n_i 个半径为 a_i 的液珠所组成的体系，每个液珠的质量是 $4\pi a^3\rho_i/3$，ρ_i 是液珠密度，在每一个长管中分散相重心的速率为

$$u=\Sigma\frac{4\pi a_i^3 n_i v_i}{3V}\qquad(7-4a)$$

式中，$V=\Sigma 4\pi a_i^3 n_i/3$　是分散相的总体积，v_i 为半径为 a_i 的液珠下降速率。将 Stokes 公式代入得

$$\bar{u}=\Sigma\frac{8gn_ia_i^5(\rho_1-\rho_2)}{27V\eta}\qquad(7-4b)$$

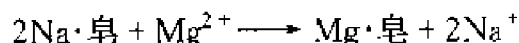
如果所有液珠都一样大,上式就转变为 Stokes 公式。ρ_1 和 ρ_2 分别为分散相和分散介质的密度,η 为介质粘度,g 是重力加速度。严格地说,上式仅在无限大容器内才适用,因为按 Stokes 公式规定不应考虑容器壁和乳状液粒子之间相互作用的影响。

有些乳状液需要加速分层,如从牛奶中分离奶油,就要采用高速离心机(6000 $r\cdot min^{-1}$)。有时还可以加些试剂来加速分层,这种试剂称为分层剂,例如电解质对天然橡胶是一种很好的分层剂。

变型是指在某种因素作用下,乳状液从 O/W 型变成 W/O 型,或者从 W/O 型变成 O/W 型。所以变型过程是乳状液中液珠的聚结和分散介质分散的过程,原来的分散介质变成了分散相,而原来的分散相变成了分散介质。

引起乳状液变型的因素有以下几种。

(1) 乳化剂类型的变更　按楔子理论,乳化剂的构型是决定乳状液类型的重要因素,如果某一乳化剂从一种构型转变为另一种构型,就会导致乳状液的变型。例如,用钠皂稳定的乳状液是 O/W 型的,加入足够量的二价正离子(如 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等)或三价正离子(如 Al^{3+})能使乳状液变成 W/O 型。这是因为有下列化学反应发生:



$$2Na\cdot 皂 + Mg^{2+} \longrightarrow Mg\cdot 皂 + 2Na^{+}$$

当多价正离子的量不多时,钠皂仍占优势,乳状液是不会变型的,只有当多价正离子相当多时,多价皂占优势,这时才能使乳状液变型。钠皂和多价皂相差不大时,乳状液处于不稳定状态。因此要改变乳状液的类型,必须加入过量的多价正离子。

(2) 相体积的影响　从相体积与乳状液的类型关系已知,乳状液的内相体积占总体积 74% 以下的体系是稳定的,如果再不断加入内相液体,其体积超过 74%,内相有可能将转变为外相,乳状液就发生变型,在日常生活和实验室内常用这种简易方法来使乳状液变型。

(3) 温度的影响　以脂肪酸钠作乳化剂的苯－水乳状液为例,假如脂肪酸钠中有相当多的脂肪酸存在,则得到的是 W/O 型乳状液,这可能是由脂肪酸和脂肪酸钠的混合膜性质所决定。提高乳状液的温度可加速脂肪酸向油相扩散的速率,在界面膜上的脂肪酸钠相对含量就提高,而形成了用钠皂稳定的 O/W 型乳状液。如降低温度并静置 30min,O/W 型乳状液又变成 W/O 型乳状液。乳状液变型时的温度称为变型温度,变

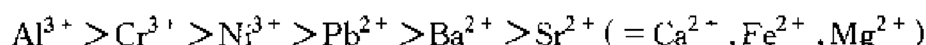
型温度与乳化剂浓度有关，通常随浓度的增加而升高。但是当浓度达到某一定值时，变型温度就不再改变，其他皂类乳化剂也有这种现象。

（4）电解质的影响 乳状液中加入一定量的电解质，会使乳状液变型。用油酸钠为乳化剂的苯－水体系是 O/W 型乳状液，加入 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaCl 后，就变成 W/O 型乳状液。其他类型乳化剂也有相类似现象。现以水和苯及汽油和水两个体系为例，不同乳化剂的 NaCl 转向浓度如表 7－7 所示。

表 7－7 不同乳化剂的 NaCl 转向浓度

油 相	乳化剂(浓度)	NaCl 浓度/($mol \cdot L^{-1}$)	类 型	
			无 NaCl	有 NaCl
苯	硬脂酸钠(0.33%)	0.5	O/W	W/O
	油酸钠(2%)	2	O/W	W/O
	环烷酸钠(0.1 $mol \cdot L^{-1}$)	1	O/W	W/O
汽 油	硬脂酸钠(0.33%)	0.5	O/W	W/O
	油酸钠(2%)	2	O/W	W/O
	环烷酸钠(0.1 $mol \cdot L^{-1}$)	1	O/W	W/O

如果在实验过程中仔细观察电解质的作用，会发现加入电解质后，在水相和油相中都有部分皂以固体形态析出。若析出量小于 20% 不会发生变型，只有析出量大于 20% 以后，乳状液开始变型。在加入电解质的过程中，还可以看到水相中乳化剂有向油相中迁移的现象，并在油相中析出，这说明加入电解质后，乳化剂的疏水性增强了，所以形成了 W/O 型乳状液。如果把固体滤掉，又得到 O/W 型乳状液，所以固体皂析出是乳状液变型的主要原因。高价金属离子导致乳状液变型的作用可以用楔子理论来说明。离子价数对变型所需电解质的浓度有很大影响，电解质的变型能力可按以下次序排列：



$$Al^{3+} > Cr^{3+} > Ni^{3+} > Pb^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} (= Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+})$$

由此结果可以推断，乳状液变型可能与高价金属离子压缩液滴双电层有关。电解质对非离子型乳化剂所稳定的乳状液影响不大的结果，从另一侧面证实了这一点。

破乳与分层不同，分层还有两种乳状液存在，而破乳是使乳状液的两相完全分离。破乳的过程分两步实现，第一步是絮凝，分散相的液珠聚集成团，此时各液珠皆独立存在，可以再分散，所以是可逆的，如果介质比重

相差很大,则可以加速这个过程的进行;第二步是聚结(coalescence),在团中各液滴相互合并成大液珠,最后聚沉分离。在乳状液内相浓度较稀情况下,絮凝起主要作用,在高浓度时则聚结起主要作用。

由于破乳的第一步是分散相液滴相互接触发生絮凝,所以可按扩散定律处理。若单位体积乳状液的粒子数为 n,那么粒子消失的速率为

$$-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = k_0 n^2 \tag{7-5a}$$

由式(5-18c)得

$$k_0 = 16\pi D a \tag{7-5b}$$

D 为扩散系数,已知 $D = kT/(6\pi\eta a)$,粒子相互碰撞必须超过势垒 E^* 时才会起作用,故

$$k_0 = \left(\frac{8kT}{3\eta}\right)\exp\left(\frac{-E^*}{kT}\right) \tag{7-6}$$

由式(7-5a)得总粒子数 n 与时间 t 的关系式为

$$1/n = 1/n_0 + k_0 t \tag{7-7}$$

这是乳状液絮凝过程中最简单的关系式。聚结过程比较复杂,不易用数学式处理。在絮凝后液珠表面仍具有相当厚的液膜,聚结速率很小,并保持恒定。当内相浓度超过 90%,聚结速率便急剧上升,絮凝体内粒子数 n 的消失速率呈指数性质:

$$\ln n = -Kt + 常数 \tag{7-8}$$

聚结作用是乳状液的液膜破裂造成的,膜的破裂则是界面上乳化剂分子定向位移所致,所以,液膜的界面粘度及弹性对乳状液的稳定性起着重要作用。

在工业生产中常遇到一些有害乳状液,如原油中含有水会增加泵、管线和储罐的负荷,引起设备表面腐蚀或结垢;排放污水中含油不仅浪费油,而且会造成环境污染,这就需要对乳状液破乳[8]。破坏乳状液的方法有如下几种。

(1) 加热　温度升高,加速乳状液液珠的布朗运动,使絮凝速率加快。同时使界面粘度迅速降低,使得聚结速率加快,而更有利于膜的破裂,因此有人把升温作为一种人为的破坏力,以此来评价乳状液稳定性。

另一方面,冷冻也能破乳,也可用来评价乳状液的稳定性,但是如有足够多乳化剂所制成的乳状液,或者效率较高的乳化剂都能使乳状液在

相当低的温度下仍然保持稳定。

(2) 高压电破乳 高压电场的破乳比较复杂，不能只看作扩散双电层的破坏，在电场下液珠质点可排成一行，呈珍珠项链式，当电压升到某值时，聚结过程在瞬间完成。从现场的原油脱水效果来看，电压必须升到某值后才会发生破乳。在相同电压下，直流电要比交流电好。通常用的破乳电场强度是 2000 $V \cdot cm^{-1}$以上。

(3) 过滤破乳 当乳状液经过一个多孔性介质时，由于油和水对固体润湿性的差别，也可以引起破乳，在油田曾用草塔来对原油脱水破乳，草塔是用干草或木屑充填之塔，这些都是与水润湿很好的多孔性固体。

(4) 化学破乳 加入破乳剂破坏乳化剂的吸附膜，如用皂作乳化剂，在乳状液内加酸，皂就变成脂肪酸，脂肪酸析出后，乳状液就分层破坏。其他乳化剂也可用类似方法，如将乳状液通过固体吸附剂层，乳化剂被固体吸附，乳状液就破坏了。

对于稀的乳状液，起稳定作用的是扩散双电层，加入电解质可破坏双电层，也能使乳状液聚沉。电解质的破乳作用还符合 Schulze－Hardy 规则。常用的电解质是：NaOH、HCl、NaCl 及高价离子。但如果高价离子与乳化剂生成另一类型乳化剂，则往往引起乳状液变型而不能乳状液脱水分离。

当前最主要化学破乳方法是选择一种能强烈吸附于油－水界面的表面活性剂，用以顶替在乳状液中生成牢固膜的乳化剂，产生了一种新膜，膜的强度显著降低而破乳。

原油破乳剂大多是聚氧乙烯－聚氧丙烯的嵌段共聚物，如商品名为破乳剂 2070 或 4411 等，相对分子质量高达数千甚至数万。目前，破乳的品种在不断增加[7]。大分子破乳剂的破乳机理一般是，破乳剂的某种基团吸附于液滴界面，且被吸附的分子大约是平躺在界面上，分子间的相互引力不大，新的界面膜厚度较薄、强度较差，因此导致破乳。表面活性剂作为破乳剂的另一个作用是使界面上的物质起分散作用，使乳化剂离开界面而分散在液层中。如果是借固体粉末来稳定的乳状液，那么加入表面活性剂，使固体粉末为其中的一相完全润湿，而离开界面进入另一相，从而破坏了保护层。

实际过程中的破乳总是几种方法综合使用，例如，使原油破乳往往是加热、电场、破乳剂等几种方法同时并举，这样的破乳效率可以很高，使油中含水量达到万分之二以下。

7.9 微乳状液

1950 年 Schulman 首先报道了微乳状液的现象。1985 年 Shah 完善了这一概念，将其定义为：两种互不相溶液体在表面活性剂界面膜作用下形成的热力学稳定的、各向同性的、低粘度的、透明的均相的分散体系[10]。微乳状液（简称为微乳液）的液珠比宏观乳状液小而比胶束大，所以它兼有宏观乳状液和胶束的性质。由于其液滴小于可见光的波长，因此，一般呈透明或近于透明状。将微乳液长时间存放也不会分层或破乳，甚至用离心机离心也不会使之分层，即使能分层，静止后还会自动均匀分散，即微乳液在稳定性方面更接近于胶束溶液，所以有人把微乳液看成是含有增溶物的胶束溶液。表 7－8 列出了宏观乳状液、微乳液和胶束溶液的性质比较。[11]

表 7－8　宏观乳状液、微乳液和胶束溶液的性质比较

		普通乳状液	微乳液	胶团溶液
性质	外　观	不透明	透明或近乎透明	一般透明
	质点大小	大于 0.1μm，一般为多分散体系	0.01～0.1μm，一般为均分散体系	一般小于 0.01μm
	质点形状	一般为球状	球状	稀溶液中为球状，浓溶液中可呈各种形状
	热力学稳定性	不稳定，用离心机易于分层	稳定，用离心机不能使之分层	稳定，不分层
	表面活性剂用量	少，一般无需加助表面活性剂	多，一般需加助表面活性剂	浓度大于 CMC 即可，增溶油量或水量多时要适当多加
	与油、水混溶性	O/W 型与水混溶，W/O型与油混溶	与油、水在一定范围内可混溶	能增溶油或水直至达到饱和

微乳液也可分为不同的类型，除了 O/W 和 W/O 型外，还有双连续型，而且有单相和多相之分。O/W 和 W/O 型结构已有实验表明是球形，以小液滴分散在另一种液体中，球的半径为 10～50 nm。这种模式是受通常乳状液结构影响。但微乳液面临一个不可忽视事实，即存在超低界面张力，界面张力低达 $10^{-2}mN\cdot m^{-1}$，甚至为负值。界面张力如此之低，

以致一般分子热运动都足以使界面产生涨落波动，因此，人们对微乳液结构认识有了变化．界面张力并不是主要的，当然结构单元也并非固定不变。至于双连续型结构有各种模式，有时双方是矛盾的，例如，Friberg 提出是无序的层状结构，而 Scriven 认为是立方液晶，见图 7－10。以后又有各种模型出现，像 TP 模型、ACRS 模型等等。但一致认为不要拘泥于某一固定模式，而应注重于各种因素的影响[10]。也有人将其分为四种类型，图 7－11 示出了这四种微乳状液类型[9]。Winsor Ⅰ 是 O/W 型微乳液与剩余油相呈平衡的体系，Winsor Ⅱ 是 W/O 型微乳液与剩余水相呈平衡的体系，WinsorⅢ是双连续型微乳液与剩余水相及剩余油相呈平衡的体系，所以有时也将此种微乳液称为中相微乳液，而将前两者分别称为下相和上相微乳液。均匀的单相微乳液，无论是 O/W 还是 W/O 型，统称为 Winsor Ⅳ。

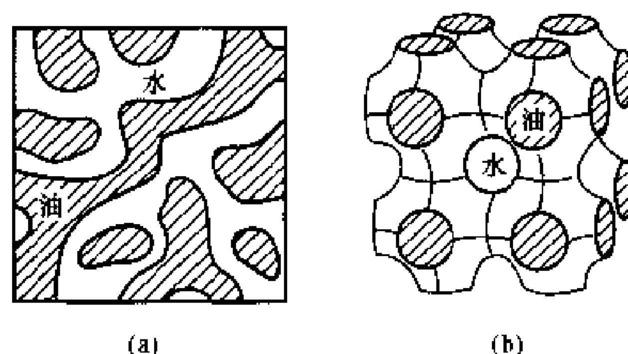


图 7－10 两种完全不同的双连续结构

(a)无序结构 (b)有序立方体系

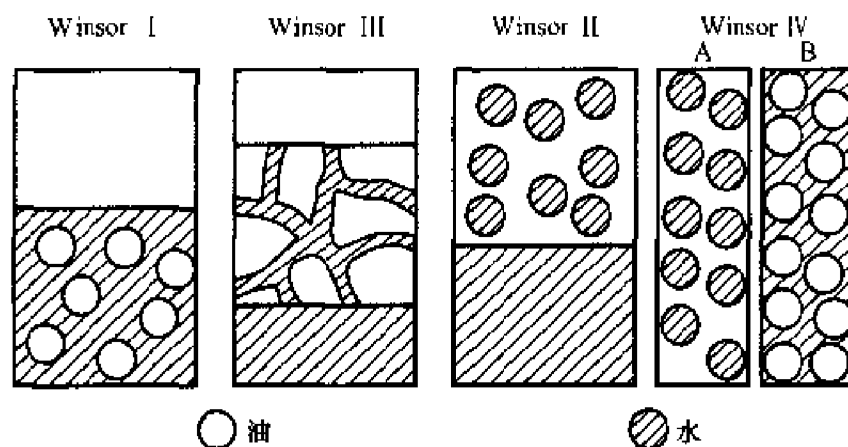


图 7－11 微乳液的类型[9]

1. 反胶束与 W/O 型微乳液

反胶束是表面活性剂在非极性溶液中形成的有序组合体。它是以疏水基构成外层，而以亲水基聚集在一起形成内核。反胶束的形成动力与正常胶束不同，不是熵驱动过程，而是表面活性剂极性基团间的偶极－偶极或离子对间相互作用的结果。因此，少量水的存在有利于反胶束的形成，而疏水基的空间障碍会限制反胶束的形成。通常情况下，反胶束的聚集数和尺寸都较小，有时只有几个单体聚集而成，所以其形状一般为球形。

大量实验证明，若用离子型乳化剂，则需加入一定量助表面活性剂(如有机醇、胺或酸)才可制备出微乳液。对于非离子型或双烃链离子型表面活性剂形成的反胶束，不需加入助表面活性剂，也可形成 W/O 型微乳液。以双尾巴的琥珀酸二异辛酯磺酸钠(AOT)作为乳化剂形成的微乳液是研究最多的、最简单的体系。有人认为，水－AOT－非极性溶剂所形成的体系，当水含量($w_0=[H_2O]/[AOT]$，摩尔比)小于 12 时，体系为反胶束，而 w_0 大于 12 时则为 W/O 型微乳液。[11]

反胶束和 W/O 型微乳液均有增溶能力，若把一定量的油制成反胶束也具有加溶能力，它可以将水及极性物质增溶于其内核，形成的微水相，常称为水核或水池。该水池中的水与本体水不同，而与生物膜中的水以及与蛋白质紧密结合的水很相似。例如，水－AOT－庚烷体系中，水以四种状态存在：本体水、磺酸基的结合水、钠离子的结合水及表面活性剂长链间的自由水(捕集水)，而在十二烷基甜菜碱－正庚醇－正庚烷 W/O 型微乳液中水只有三种状态[13]。研究反胶束和 W/O 型微乳液的微水相，有利于对生物膜界面上许多生物化学和生物物理现象的解释。在微乳液的水相中各种类型水的性质各不相同，表现出各有的光谱特性。这表明各以自己独有方式存在。[14,15]

2. 正常胶束与 O/W 型微乳液

胶束与 O/W 型微乳液的结构差别如表 7－8 所示，显然，O/W 型微乳液对油类物质的增溶能力远大于胶束溶液。通常，正常胶束对油的增溶量一般为 5%左右，而 O/W 型微乳液对油的增溶量可达 60%，[13]而且 O/W 型微乳液与油之间的界面张力可降至超低值，胶束溶液则不可能。因此，不能企图在任意的正常胶束中加油都能制得增溶量很大的 O/W

型微乳液。图 7－12 示出了十二烷基硫酸钠(S)－正戊醇(A)－对二甲苯(O)－水(W)四组分体系的相图，其中(a)是正四面体的前侧面，阴影部分表示对二甲苯在表面活性剂－水二组分胶束中的增溶区域，可见油的最大增溶量为 4%左右。(b)是正四面体的底面，阴影部分表示醇在表面活性剂－水二组分胶束中的增溶区域，可见助表面活性剂的最大增溶量为 9%左右。将上述两体系合并形成的 O/W 型微乳液，此时表面活性剂的含量在 10%～15%范围内，则油在其中的增溶量显著增大。(c)示出了正四面体中经过油和助表面活性剂顶角的纵截面，即油－助表面活性剂和 A 点所组成的三角形，A 点的组成是水和表面活性剂。在该三角形中所得 O/W 型微乳液区用阴影部分表示，可见此时油的增溶量达 40%～50%。这说明只有在一定浓度范围内的正常胶束中加油方可形成微乳液。

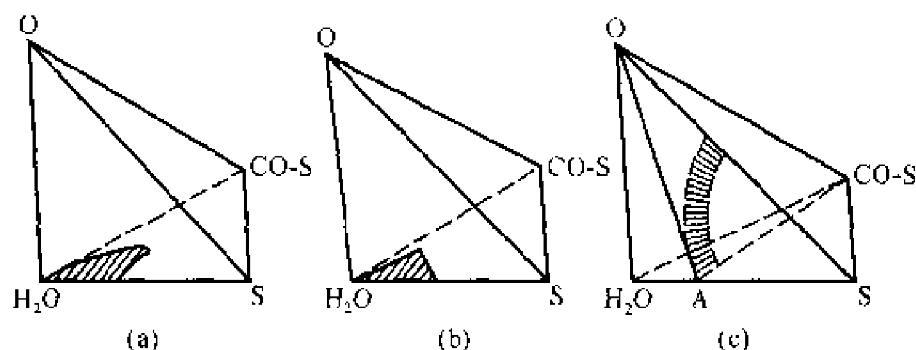


图 7－12　正常胶束区域与 O/W 型微乳液区域的比较

(a) 水、表面活性剂和助活性剂所构成的正常胶束区

(b) 水、表面活性剂和油所构成的正常胶束区

(c) 水、表面活性剂、助活性剂和油所构成的 O/W 型微乳液区

3. 中相微乳液

中相微乳液可同时增溶大量的油和水，达到最佳状态时，增溶的油和水量相等，常定义单位质量表面活性剂增溶油或水的量为增溶参数。当中相微乳液对油和水的增溶参数相等时被认为形成的是最佳中相微乳液。最佳中相微乳液的中相和下相间与中相和上相间的界面张力基本相等，此时体系的含盐量为最佳含盐量，如 6%混合醇(正丁醇:异丙醇＝1:1)－0.2% Na_2SiO_3－NaCl(8000mg·L^{-1})－1.0%石油磺酸盐溶液与煤油可自发形成最佳中相微乳液，[16]其中相和下相间与中相和上相间的界面

张力均为 $5.3\times10^{-4}mN\cdot m^{-1}$。

由于微乳液是由表面活性剂、水(或盐水)、油和助表面活性剂组成,所以影响微乳液的因素很多,无机盐是影响微乳液相态的重要因素。无机盐浓度较低时,一般形成下相微乳液;盐的浓度增大,使微乳液液滴的双电层进一步被压缩,降低了油滴间的斥力,有利于液滴聚并,因面导致中相微乳液形成;盐的浓度增大到一定值时,则形成上相微乳液。

微乳状液的形成机理有几种不同的观点。Schulman 等人认为,微乳液所以能自发形成与体系中瞬时负界面张力的产生有关,即油-水界面张力在表面活性剂存在时将大大降低,但此时仅能形成宏观乳状液,在加人助表面活性剂时,由于混合吸附层的产生,界面张力可进一步降至 $10^{-2}mN\cdot m^{-1}$ 以下,以致产生瞬时负界面张力。这将导致体系的界面自发扩张从而使体系形成微乳液[12]。Schulman 做了一个典型实验,测定含有 KCl 的油酸钾($10^{-2}mol\cdot L^{-1}$)水溶液与苯之间的界面张力为 4.5 $mN\cdot m^{-1}$,当逐渐加人正己醇(正己醇摩尔分数增大)后,界面张力将随着下降,可达到零以致负值,见图 7-13。已知界面张力与表面自由能之间的关系为

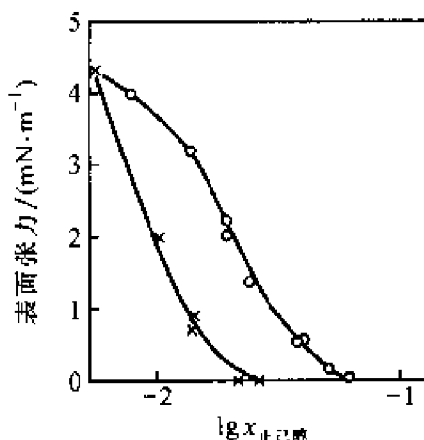


图 7-13　己醇含量对 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ (o)和 0.7$mol\cdot L^{-1}$(×)油酸钾溶液与苯的界面张力的影响

$$\Delta G_A=\int_{A_1}^{A_2}\sigma(A)\mathrm{d}A \qquad (7-9)$$

既然界面张力为负值,界面增加时,$\Delta G_A<0$,这表明体系可释出表面自由能。(A_2-A_1)代表界面的增大,所以 ΔG_A 为负值有利于自动乳化,使液珠越来越小,最后达到看不到液珠的透明乳状液,这就是微乳状液。

显然,正己醇的加人有利于自动乳化。若开始时界面张力为 $\sigma_{水-油}$,当加人正己醇后,最终界面张力为 σ_f,它可以是零,也可以是负值。按界面压定义:

$$\pi=\sigma_{水-油}-\sigma_f \qquad (7-10)$$

因为 $\sigma_{\mathrm{f}}<0$,所以 π 的数值很高,有时可高达 50 mN·m^{-1}。在这样高的表面压下,表面活性剂的扩散是很快的。

Prince 认为,助表面活性剂加入后,能与活性剂分子产生缔合作用,渗入界面后,可使界面压力迅速增加。例如,在钠皂类活性剂溶液中,加入醇后界面压力从 15 mN·m^{-1}增加到 35 mN·m^{-1},这样也可获得负界面张力。所以体系的界面可以显著扩大,从而使油在水中的分散度提高,最终形成微乳状液。[12]

7.10 泡　　沫

泡沫是指气体分散在液体中的分散体系,气体是分散相,液体是分散介质。泡沫有两种,一种是气体以小的球均匀分散在较粘稠的液体中,气泡表面有较厚的膜,这种泡沫叫稀泡沫,甚至有人把它称为"乳状液"。另一种泡沫是由于气体与液体的密度相差很大,液体的粘度又较低,气泡能很快地升到液面,形成气泡聚集物。气泡聚集物是由少量液体的液膜隔开的多面体气泡单元所组成,这种泡沫叫浓泡沫。这里将着重讨论浓泡沫。泡沫的性能决定于液膜,液膜的性质越稳定则泡沫的寿命也愈长,所以研究液膜性能是讨论泡沫的主要内容。

纯液体是很难形成稳定泡沫的,因为泡沫中作为分散相的气体所占的体积分数都超过了 90%,占极少量的液体作为外相被气泡压缩成薄膜,是极不稳定的一层液膜,极易破灭。要使液膜稳定,必须加入第三种物质,即起泡剂,最常用的起泡剂是表面活性剂。现将常见的几类起泡剂介绍如下。

(1) 表面活性剂类　这是常见的起泡剂,例如十二烷基苯磺酸钠、十二醇硫酸钠以及普通的肥皂等,都有良好的起泡性能。这类物质的溶液,表面张力很容易达到 25 mN·m^{-1}左右,这样低的表面张力无疑是良好起泡作用的主要因素,同时这类分子在液膜上下两侧的气-液界面作定向排列。伸向气相的碳氢链段之间相互吸引,使活性剂分子形成相当坚固的膜。同时伸入液相的极性基团由于水化作用,具有阻止液膜液体流失的能力。这些性质对泡沫稳定性起着重要作用。

(2) 蛋白质类　例如蛋白质、明胶等,对泡沫也有良好的稳定作用。这类物质虽然降低表面张力能力有限,但是它可以形成具有一定机械强

度的薄膜，这是因为蛋白质分子间除了范德华引力外，分子中的羧酸基与胺基之间有形成氢键的能力，所以由蛋白质生成的薄膜十分牢固，形成的泡沫也相当稳定。但是这类起泡剂易受溶液 pH 的影响，并有老化现象。

(3) 固体粉末类 像炭末、矿粉等细微的憎水固体粉末，常聚集于气泡表面，也可以形成稳定泡沫。这是因为在气－液界面上的固体粉末，成了防止气泡相互合并的屏障。同时附在液膜上的固体粉末，形状各异，杂乱堆集，这就增加了液膜中液体流动的阻力，也有利于泡沫的稳定。

(4) 其他类型 包括非蛋白质类的高分子化合物，如聚乙烯醇、甲基纤维素以及皂素、某些颜料等。其中皂素是最早使用的一种起泡剂，只要在 0.005%左右就能形成稳定性良好的泡沫。高分子起泡剂的作用与蛋白质有类似之处，但没有蛋白质的那些缺点。染料之所以能够对泡沫有稳定作用，可能是因为在气－液表面上形成了多分子层的吸附膜。

综上所述，各类起泡剂的一个共同特点是：必须在气－液界面上形成一层坚固的膜。

起泡剂必须在一定条件下，才有良好的起泡能力，如搅拌、吹气等。而且形成泡沫以后不一定有很好的稳定性，或者叫泡沫的持久性。例如，肥皂产生的泡沫持久性很好，而烷基苯磺酸钠虽然比较容易起泡，但持久性差。为了使生成的泡沫能够比较稳定，往往在表面活性剂的配方中加入一些辅助表面活性剂，称之为稳泡剂。常用的稳泡剂叫尼纳尔(月桂酰二乙醇胺)，在十二烷基苯磺酸钠或十二醇硫酸钠中加入少量尼纳尔，可以得到相当稳定的泡沫。十二烷基二甲基胺氧化物[$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2=O$]亦是常用的稳泡剂，其效率超过尼纳尔。

习惯上，人们往往认为起泡能力强的洗涤剂，其洗涤能力也好，其实并非如此。因为表面活性剂的泡沫生成能力和洗涤、润湿等其他性能没有直接关系。例如，非离子型表面活性剂的起泡性能远不如普通的肥皂，但去污能力很强，所以泡沫不能作为衡量表面活性剂的唯一标准。

7.11 泡沫液膜的性能

泡沫的液膜与乳状液的液膜有相似之处，但是两者本质上是不同的。从外表看，乳状液的内相是液体，呈球形，泡沫的内相是气体，呈多面体结构。但是泡沫的液膜所占体积分数很小，又是暴露在气体中，所以液膜的

物理性质是决定泡沫各种性质的主要依据。

若在肥皂水溶液的表面，在垂直方向上小心地拉起一个液膜，为了避免液膜的蒸发，假定是在饱和蒸气压下进行的。起初液膜还相当厚，在地心引力作用下，液膜中的液体向下流动，液膜变得越来越薄。当膜的厚度达到几个微米时，即使粘度不大的液体，膜的中间层的流动也变得十分缓慢，最终液层停止流失，这种液膜就是形成泡沫的骨架。

泡沫中液膜的液体流失，是地心引力和气泡相互挤压的结果。气泡的挤压力来源于液体分子间的相互吸引(即范德华引力)和曲面压力的影响。在泡沫中气相压力是均等的，但液膜中有界面的曲率，在平面状液体内的压力大于弯曲面内的液体压力，如图 7 - 14 表示有三个气泡的液膜分界平面的示意图。B 部分压力比 A 部分的来得高，所以 B 部分液体总是向 A 部分流动，使液膜不断变薄，由于有阻力存在，膜达到一定厚度后就暂时平衡了。从曲面压力来看，要成为稳定泡沫，膜之间夹角应当是 120°最稳定，因为那时图 7 - 14 中 A、B 之间的压力差最小。所以在多边形泡沫结构中，大多数是六边形结构，就是因为这个角度最稳定。



图 7 - 14　三个气泡的液膜分界面示意图

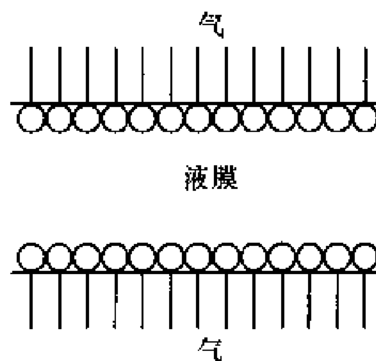


图 7 - 15　液膜上的双吸附层

上述对液膜性质的讨论，必须有起泡剂存在，否则是成不了膜的。因为膜与气体的接触面很大，液体极容易挥发。有了作为起泡剂的表面活性剂就要发生活性剂在界面上吸附，由于气泡膜有内外两个气 - 液界面，膜上就形成活性剂的双吸附层，如图 7 - 15。这种双吸附层对膜至少有以下几个作用。

(1) 由于吸附层的覆盖，膜中液体不易挥发。

(2) 活性剂亲水基团对水的吸引，使液膜中水的粘度增大，不易从双

吸附层中流失，使液膜保持一定厚度。

(3) 活性剂分子亲油基团之间的相互吸引会增高吸附层的强度。

(4) 对于离子型活性剂，亲水基团在水中电离，活性剂离子端带有相同电荷的相互排斥，阻碍着液膜变薄。

这些因素都有利于阻碍液膜变薄，使得泡沫稳定。

7.12　泡沫的稳定性

泡沫主要在以下两个时期难以稳定存在：一是在泡沫初始形成且膜较厚时，另一阶段是泡沫经长时间排液导致液膜变薄时。开始时，厚的新生泡沫不断增大，但其体积不能超过一确定的最大值，当泡沫大于此体积后，就会发生破裂。产生的泡沫静置时，通常要经过一个几乎不发生膜断裂的时期，只有膜经过排液，厚度达几十纳米时才进入另一个不稳定阶段。

泡沫的起泡能力和泡沫的稳定性是两个不同概念，起泡能力是指液体在外界条件作用下，生成泡沫难易的程度，表面张力越低越有利于起泡，通常加入表面活性剂，即可达到此目的。泡沫的稳定性是指泡沫生成后的持久性，即泡沫的"寿命"长短，液膜能否保持恒定是泡沫稳定的关键，这就要求液膜有一定强度，能对抗外界各种影响而保持不变。影响液膜强度的因素有以下几种。

1. 表面粘度

表面粘度是指液体表面上单分子层内的粘度，不是纯液体粘度，液体内部的粘度叫体粘度。如果液体的体粘度很高，也可以获得较稳定的泡沫，但远不如表面粘度的影响大。

表面粘度通常由表面活性分子在表面上所构成的单分子层产生的，它的物理意义和测定方法可参照 6.12 节。蛋白质、皂素以及其他类似的物质水溶液有很高的表面粘度，所以可以形成相当稳定的泡沫，甚至有些泡沫的表面膜具有半固体或固体性质。这种泡沫是极不容易破灭的。

表 7－9 中列举几种常见表面活性剂的水溶液表面张力、表面粘度和泡沫寿命三者之间的关系。这些数据说明，凡是表面粘度比较高的体系，所形成的泡沫寿命也较长。可是表面张力低的体系并不是泡沫稳定体

系，所以泡沫的表面张力小是形成泡沫的重要条件，并非必要条件。

表 7-9 某些表面活性剂溶液(0.1%)表面张力等性质与泡沫寿命的关系

表面活性剂	表面张力/$(mN\cdot m^{-1})$	表面粘度/$(N\cdot s\cdot m^{-1})$	相对透过性	泡沫寿命/min
Triton X-100	30.5	—	1.38	60
烷基苯磺酸钠	32.5	3×10^{-4}		440
E607L	25.6	4×10^{-4}		1650
月桂酸钾	35.0	39×10^{-4}	0.15	2200
十二烷基硫酸钠	23.5	2×10^{-4}	1	69
十二烷基硫酸钠 ($C_{12}H_{25}OH$ 0.001%)		2×10^{-2}	0.38	825

实践证明，在作为起泡剂的表面活性剂中加入一些少量极性物质，可以提高泡沫的稳定性，这种物质叫稳泡剂。稳泡剂不仅增加泡沫寿命，主要是使表面粘度升高，如在十二烷基硫酸钠溶液中，加入少量十二醇，结果见图 7-16。在加入稳泡剂后，泡沫寿命急剧增加，与此同时表面粘度也会相应增加。但在较高浓度时，表面粘度近于不变，此时表面粘度并不是泡沫稳定性增加的主要因素。而高的表面屈服值(使表面膜液层开始"流动"时所需要的力)以及表面膜的其他流变性能可能是其主要因素。

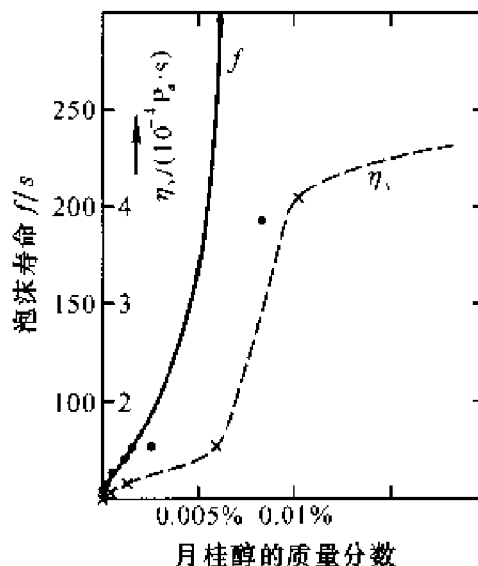


图 7-16 pH=10，0.1%月桂酸钠中加入 0.01%月桂醇后泡沫寿命和表面粘度

表面上被吸附分子之间相互作用的强弱是决定膜强度的内在原因，例如蛋白质是很好的起泡剂，因为这些大分子在表面上氢键相互吸引力非常强，因此所形成的泡沫稳定性也很高。在同一类表面活性剂中，具有较多的分枝结构之间的相互吸引力比直链的憎水基团要差，因此所形成的泡沫稳定性也差，所以常常用直链的脂肪酸皂来作为起泡剂。

稳泡剂能增加泡沫寿命的原因也就是分子间引力加强了，加稳泡剂

后,它与起泡剂在膜上生成混合膜,两种分子间的相互作用要比同种分子间的作用力强。像十二烷基硫酸钠水溶液中加入少量月桂醇,使膜的强度增大了,这可能是由于除了在碳氢链之间存在有相互引力外,在极性基团处还可能发生氢键的结合,也可能是月桂醇分子插入表面吸附层内,加大了活性离子($R_{12}SO_4^-$)之间的距离,减弱了同性离子之间的相互排斥力,有利于增加膜的强度。

表面粘度无疑是生成稳定泡沫的重要条件,但也不是唯一的,而且常常有例外。例如,十二酸钠溶液表面粘度并不高,但是由此而生成的泡沫却很稳定。有时有些能生成泡沫的溶液,如设法增加其表面粘度,却反而降低了泡沫的寿命,这可能是因为表面粘度太大,表面膜变脆,泡沫容易破裂的缘故。

2. 泡沫表面的"修复"作用——Marangoni 效应

将一小针刺入肥皂膜,肥皂膜可以不破,或将一小铅粒穿过膜后,肥皂膜也不破裂,这说明气泡膜有自己愈合"伤口"的能力。仅用表面张力或表面粘度的概念是不能解释这种现象的。

Marangoni 认为:当泡沫的液膜受外力冲击时,会发生局部变薄,变薄之处表面积增大,吸附的表面活性剂分子密度也减少,所以表面张力升高。因此表面活性剂分子力图向变薄部分迁移,使表面上吸附的分子又恢复到原来的密度,表面张力又降低到原来的水平。在迁移过程中活性剂分子还会携带邻近溶液一起移动,结果使变薄的液膜又增加到原来厚度。这种表面张力的恢复和液膜厚度的复原,其结果都是使液膜强度不变而维持泡沫稳定。

另一方面,从能量观点来看表面活性剂的修复作用:液膜扩张时,在表面上将降低活性剂浓度,并增大了表面张力,这是一个需要作功的过程。进一步扩张就要作更大的功。而把液膜收缩时,虽然减少了表面能,但要增加表面吸附分子浓度,这也不利于自动收缩。液膜的这种抗表面扩张和抗收缩的能力,也只有在表面活性剂的分子吸附于液膜时才会发生,纯液体是不具备这种修复性能的,所以不会形成稳定泡沫。

修复作用的宏观现象表现在液膜具有一定的表面弹性,能对抗各种机械力的撞击,保持气泡形态不变。

实验证明,表面活性剂的饱和溶液所形成的泡沫,稳定性反而较差,这是因为在修复过程中表面活性剂分子的迁移来自表面膜。如果浓度差

别很大,溶质分子扩散得很快,液膜扩张部分所减少的活性剂分子可以很快得到补充。由于没有溶剂在表面上迁移,液膜变薄部分并未恢复到原有厚度,这样的液膜,机械强度很差,这就是为什么过浓的皂和洗涤剂溶液所形成的泡沫反而不如稀溶液泡膜稳定的原因。

至于活性剂浓度多大才能获得最稳定的泡沫,按上述讨论,似乎是溶液的表面张力 σ 与溶剂表面张力 σ_0 相差最大时所形成的泡沫最稳定。其实不然,泡沫的最稳定点是在 $d\sigma/dc$ 最大值的浓度处,这可以用 Gibbs 吸附等温式来说明。若用 c 对 $c(d\sigma/dc)$ 作图,那么可以发现,在某一浓度 c 时,$c(d\sigma/dc)$ 值最大。实验结果表明,在这一活性剂浓度下,所得到的泡沫是最稳定的。

修复作用还要求液膜有适当的粘度,如果粘度过大,不仅使液膜变脆,而且活性剂分子的移动阻力也增大,这对泡沫的稳定是不利的。

还有一个有趣的现象,就是存放一定时间的液膜比新鲜制备的液膜稳定。根据观察,膜的修复速度随膜的"年龄"而加快。产生这个现象的原因是表面活性剂溶液的表面张力随放置时间而逐渐下降,最后达到一个恒定值,这当然也有利于表面活性剂分子的修复作用。至于为什么表面张力会逐渐下降,这个原因现在还不很清楚。

3. 液膜表面电荷的影响

如果液膜的上下表面带有相同电荷,液膜受到外力挤压时,则表面上有相同电荷的排斥作用,可以防止液膜排液变薄。用离子型表面活性剂作起泡剂就有此特点,如用十二烷基硫酸钠作起泡剂,$C_{12}H_{25}SO_4^-$ 的基团排列在液膜的两边表面,使液膜带负电。Na^+ 离子则分散在液膜的中间,与 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 离子组成了表面扩散双电层。当液膜变薄时,两边表面的静电排斥起着重要作用。当然这种作用也仅在液膜较薄时才有,因为在液膜较厚时是觉察不到的。

液膜中的电荷排斥力应当受到溶液中电解质浓度的影响,因为电解质浓度能影响表面电位的分布,直接影响到液膜斥力。Derjaguin[19]曾仔细测量了不同电解质浓度下的油酸钠溶液的平衡膜厚度,图 7－17 中的结果表明:平衡液膜厚度随电解质浓度的升高而变薄,这是双电层斥力减弱的缘故。液膜厚度与外界压力的灵敏性也随电解质浓度的升高而降低,在电解质浓度高达 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 时,平衡液膜厚度为 12 nm,几乎与外界压力大小无关,Derjaguin 认为这是油酸钠的水化层厚度为 6nm 的缘

故。从别人的实验中也得到相同结果，这证实他们的实验是正确的。

4. 液膜透气性

新制备的泡沫，其气泡大小是不均匀的。由于曲面压力的结果，小泡中的气压比大泡中的大，所以小泡中的气体会扩散到大泡中去，结果是小泡逐渐变小以致消失，大泡逐渐变大。由于存在曲面压力，最终所有气泡将全部消失。这在整个过程中液膜是依赖于气体穿过液膜能力大小而存在的，这叫液膜的透气性。通常可以用液面上气泡半径与时间变化率作为衡量液膜透气性的标准。表 7-9 列出几种不同表面活性剂与气泡的气体透过性关系。将透过性与表面粘度作一比较，可以看出，一般气泡透过性低的，其表面粘度就高，所形成的泡沫稳定性就好。

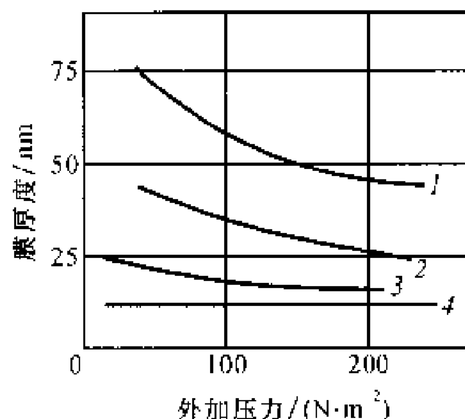


图 7-17　油酸钠溶液膜的厚度与外加压力的关系

NaCl 浓度为　1—10^{-4} mol·L^{-1}；2—10^{-3} mol·L^{-1}；3—10^{-2} mol·L^{-1}；4—10^{-1} mol·L^{-1}

液膜的透气性与表面上吸附分子的排列紧密程度有关。排列得愈紧，则气体愈不易透过，这种膜就愈稳定。例如，在十二烷基硫酸钠中加入少量的十二醇，其透气性就明显降低，这显然是因为加入十二醇后，加强了液膜中分子间相互引力的缘故。

5. 表面活性剂类型

综上所述，要使泡沫稳定必须具有较高的表面粘度、很强的修复能力及表面膜上的电荷排斥力。所以一种有良好的起泡稳泡性的表面活性剂分子必须具备在吸附层内有比较强的相互吸引力，同时亲水基团有较强的水化性能。前者使液膜产生较强机械强度，后者可以提高液膜表面粘度。含碳原子较多的烃链可以有较大的相互吸引能力，像癸酸钠(C_{10})碳链较短，几乎不能产生稳定泡沫。而月桂酸钠(C_{12})和豆蔻酸钠(C_{14})由于烃链较长，相互吸引力较强，所以可得较稳定的泡沫。可是软脂酸钠(C_{16})和硬脂酸钠(C_{18})稳定泡沫的性能反而比月桂酸钠弱，可能是过长的烃链会使活性剂亲水性减弱的缘故。

同理，十四烷基苯磺酸钠的稳泡性能最强，其次是十二烷基苯磺酸钠，烷基碳数在 16 以上和 9 以下的烷基苯磺酸钠稳泡性能很差。可以想象非离子型活性剂的稳泡性能很差。因为它既没有足够长的烃链，也没有很强的极性基团，更无法形成电离层，所以没有稳泡性能。

在非离子型和两性离子型，与阴离子型和阳离子型之间，泡沫性质与浓度关系的主要区别是，后二者本身就是电解质，电解质浓度随表面活性剂浓度增加而增加，故静电排斥迅速降低。这样，初期的变薄作用将随浓度变大而增加。若在断裂前因存在足够的微量杂质(如醇)使变薄停止，则新生泡沫中单位膜面积的质量将减少，这使大泡可以存留下来。反之，对于纯的非离子表面活性剂，在全浓度范围内电解质浓度可忽略，形成后单位膜面积的质量较高，而在成泡期间或刚生成泡沫后只有比较小的泡可以存留下来，但这些小泡可以是很稳定的。[19]

7.13　消泡和消泡剂

有时由于液面上产生泡沫对生产过程极其不利，像化工生产过程中的蒸馏操作，如有机液体中产生泡沫，液体就会很容易溢出，而引起火灾。遇到这种情况就要求迅速消泡。凡是加入少量能使泡沫很快消失的物质，称为消泡剂。消泡剂大多数是表面活性剂。

消泡的方法通常有两大类：物理消泡法和化学消泡法。物理消泡法就是改变产生泡沫的条件，而泡沫溶液的化学成分仍然保持不变的消泡方法。例如，可以通过搅拌、变更温度、改变压力、进行离心以及采用紫外、红外、X 射线、超声波的照射等。

形成泡沫的气体对泡沫稳定性的影响也是十分明显的。如果气体对泡沫的表面能起溶解或解离作用，就会使泡沫很快破裂。例如甲醇、乙醚等蒸气能使煤油、原油泡沫迅速破灭。二氧化碳的气体对蛋白质溶液的泡沫也有消泡作用。

化学消泡的基本原则就是采用化学方法消除泡沫的稳定因素。这就是在泡沫中加入化学药品，使之与起泡剂发生化学变化，以达到消泡的目的。例如，用脂肪酸钠为起泡剂的泡沫可以加入酸或钙、镁盐类，使之生成不溶性的脂肪酸或脂肪酸钙、镁皂，失去了起泡剂作用，使泡沫破灭。在工业生产上对消泡剂的要求是用量少、效率高、消泡迅速。

从消泡机理看,作为消泡剂的表面活性剂,在液面上应能取代(即挤走)起泡剂分子,所形成的液膜强度很差,不能维持液膜恒定,以达到降低泡沫的稳定性。根据这样的要求,作为消泡剂的表面活性剂必须具有下列性质:很强地降低表面张力的能力,极容易吸附在表面上,分子间相互作用不强,在表面上排列得疏松,因此分子应当是枝形结构的表面活性剂。

消泡剂在液面上的铺展速度也能直接影响到消泡的效果,铺展速度越快,消泡作用就越强。例如,$n-C_3F_7CH_2OH$ 在十二烷基硫酸钠溶液表面上的铺展速度为 4.6 $cm\cdot s^{-1}$。$n-C_8H_{17}OH$ 的铺展速度是 3.6 $cm\cdot s^{-1}$,所以前者对十二烷基硫酸钠的消泡效果要比后者好。

此外我们还可以根据表面张力的变化情况来推断消泡效果。从Gibbs吸附等温式知,凡是在溶液表面吸附量越大的表面活性剂使溶液表面张力降低越多。例如,在 0.4% 十二烷基硫酸钠溶液中,加入消泡剂磷酸三丁酯后,溶液表面张力就急剧下降,这表明消泡剂分子挤入了表面层,这种消泡剂是有效的。即使不能挤走十二烷基硫酸钠分子,由于消泡剂分子存在,阻碍了起泡剂分子迁移修复性能,也能降低泡沫的稳定性。

有效的消泡剂还应当在相当长时间内起作用,具有防止起泡剂复原的能力。但是不少消泡剂加入溶液后,经过一段时间就失去效力。产生这种现象的原因可能是作为起泡剂的表面活性剂的浓度已超过了临界胶束浓度,消泡剂就有可能被起泡剂所加溶而失去作用。消泡剂在开始时能起作用是因为在表面上铺展速度比起泡剂快,所以有消泡效果。当逐渐显示出加溶作用后,消泡效果才慢慢消失。

根据消泡作用的原理,消泡剂大致可以分成以下几类。

(1) 醇类　具有分枝结构的醇,如异辛醇、异戊醇以及高碳醇(二异丁基甲醇)等。

(2) 脂肪酸及脂肪酸酯类　大多数用于食品工业,如 Span 80,Span 85 等常用于酵素、酪素、奶糖的蒸发,脂肪酸常用于许多发酵过程。又如豆油、蓖麻油等天然油脂也是良好消泡剂。

(3) 酰胺类　如二硬脂酸酰乙二胺等多酰胺可用于蒸气锅炉内,作为防泡剂。

(4) 磷酸酯类　磷酸三丁酯是最常用的消泡剂,通常溶于有机溶剂中,应用时把它加到水中使之混溶。它也用于有机溶剂内,常掺入润滑油中消泡。

(5) 有机硅化合物 主要指烷基硅油，它是高效消泡剂，只要每公斤几毫克的用量，其消泡效果就很显著，也能用于非水溶液的消泡。

(6) 其他类 各种卤素化合物，如氯化烃、氟化烃、四氯化碳等都可以用作消泡剂，其中用得最多的是含氟有机物。其他如不溶于水的钙、镁、铝皂也可以作为消泡剂。

7.14 乳状液和泡沫的应用

乳状液是应用最广泛的分散体系，无论在工农业生产和日常生活中都常常遇到乳状液，以下略举数例，作为乳状液应用的一个侧面。

(1) 纺织工业方面 把各种天然或人造纤维纺成纱时，要防止断裂、减少纤维间粘附和静电效应，就要用 O/W 型乳状液处理。经处理后的纤维具有平滑、抗静电、润湿及防霉蛀等作用。乳状液中的油目前常用的是锭子油(占 70%)，也有用天然动、植物油。乳化剂有聚氧乙烯烷基苯酚醚或烷基磺酸钠等。

(2) 制革工业方面 将油脂、高聚物等挤入鞣制后的皮革纤维内，可以提高皮革的牢度、柔软性、拉伸性能。但是皮革是亲水的，所以要使憎水的油脂进入皮革纤维内，必须制成 O/W 型乳状液。而且由于皮革表面带正电，因此乳化剂多为阴离子型，近来为了改善润湿性能也常用非离子型乳化剂。

(3) 乳液聚合 大多数聚合反应是放热的，由于反应时温度升高，促进副反应发生而影响产品质量，如果将反应物制成乳状液就可以避免上述缺点。而且反应物分散成小滴后，表面积大、散热快，温度可以保持恒定，所以高分子的聚合常采用乳液聚合反应。乳液聚合要比一般本体溶液聚合快 2～3 个数量级，聚合度也高；同时由于聚合适应的温度范围宽，故可以用温度来进行调节，所得产品分子质量比较均匀，所以在工业上已大量采用。例如，丁苯乳胶就是丁二烯与苯乙烯的共聚物。先用平平加和皂类制成乳状液，在较低温度下加入单体，然后升温到 40～60℃，反应 50h 后即成。其配方按质量比如下：丁二烯为 120，NaOH 为 0.6，苯乙烯为 120，过硫酸钾(引发剂)为 1.75，平平加为 6.0，水为 300，皂片为 1.8。

(4) 农业方面 为了使少量农药能均匀地分散在大面积的农作物上，达到成本低、效率高的目的，杀虫剂一般都制成乳剂后使用，通常是

O/W 型乳化剂，便于喷雾。防止苹果脱水常用石蜡乳液(O/W 型)涂在其表面上，蜡膜厚度仅 1～2nm。其他各种水果和蔬菜也都有防脱水问题，可以采用各种不同配方来处理。

(5) 机械工业方面　高速切削所用的润滑油应当具有散热快、不沾工具以及能洗去切屑的作用。一般 O/W 型乳状液要比润滑油传热速率快三倍并具有上述优点。作为内燃机燃料的汽油和柴油也可制成乳状液(W/O 型)来使用，可以节省燃料，含水量为 10% 左右。

(6) 食品及医药方面　牛奶就是 O/W 型的稀乳状液，色拉和麦其淋是浓的乳状液。乳白色肝油也是 O/W 型乳状液，它使人们在食用时无油腻感，外用油膏多数制成 O/W 型乳状液，以便涂敷时在皮肤上易于分布，增快皮肤吸收。内服药也是以 O/W 型为多，便于肠壁吸收。

(7) 其他工业及化妆品　化妆品大多是乳状液，如雪花膏、冷霜、乌发乳等都是 O/W 型乳状液。不但外观漂亮还可以降低成本。

铺路用沥青制成乳状液(O/W)，可以降低粘度改善与石子的润湿性能，而且还可以在常温下铺路，既快又无刺激性。用以原油作为外相的油基泥浆来钻井，可以润滑钻头，防止堵塞油层。乳胶漆是用合成树脂代替油漆，用水代替有机溶剂，树脂以小团(0.1～1μm)分散在水中，这种漆完全无毒，施工方便、干燥快、保色好。是很有发展前途的涂料。

在工业生产和日常生活中泡沫也有广泛的用途。泡沫体系具有许多独特的性能，其在火势控制、聚合物泡沫绝缘、泡沫浮选等领域广为应用，近年来，泡沫体系在油田开发中的应用引起了人们的极大关注[17]。因为泡沫的应用种类繁多，这里仅介绍以下四种最重要的用途。

(1) 泡沫分离法　主要用来分离和提纯表面活性剂。只要混合物中各组分的表面活性不同，就可以用这种方法将各组分分离。表面活性大的物质富集于首先形成的泡沫中，表面活性小的物质富集于最后形成的泡沫中，按段收集泡沫，就可以分离表面活性剂。像商品的十二烷基硫酸钠中，往往含有少量的十二醇，如果要除去十二醇，可以对此溶液不断通气使之形成泡沫。因为十二醇在气－液界面的吸附比十二烷基硫酸钠强烈，所以泡沫中所含的十二醇比溶液中多得多。如果将泡沫不断收集，就可以得到相当纯的十二烷基硫酸钠溶液。

泡沫分离法还可以将含有碳氢链长度不同的表面活性剂混合物分开，链较长者首先吸附在泡沫的界面中，以后逐渐依次吸附链较短者。这种分离法与液体的分馏分离相似，称为泡沫分级分离。现在泡沫分级分

离已推广到应用于提纯生物物质,例如可以用于提纯酶蛋白,提纯后的酶具有更高的活性。用甜菜制糖时,由于糖液中含有树脂、蛋白质等,会阻碍糖的结晶,用泡沫分离法可将杂质随泡沫除去,使蔗糖的精制易于进行。

(2) 泡沫浮选 就是利用泡沫对低品位的矿石进行浮选,使其中有用的成分提高。其方法是,先将矿石粉碎到一定大小,然后加水制成矿浆,加入药剂充分搅拌,通入空气,使之形成泡沫。矿粉中某些有用成分附着在气泡上,漂浮在矿浆表面,其他成分则沉积于底部,因此有用的矿粉随泡沫不断移走,留下矿渣,矿物的品位就相应地提高了。

浮选药剂一般可分为三大类:起泡剂、捕集剂和调节剂。最常用的起泡剂有松节油、醇类($C_5\sim C_8$)以及吡啶硫酸盐等。对这一类药剂的要求是只要起泡效果好,价格便宜就可以了。

捕集剂通常分为两大类:含硫化合物和不含硫化合物。前者为"黄药"($R—O—\overset{\overset{S}{/\!/}}{C}—SM$)、"黑药"(二硫代磷酸盐)及"白药"(二硫苯脲)等,用于金属硫化物矿的浮选,使硫化金属表面变为憎水性,易于随气泡浮起。不含硫的捕集剂用于非硫化矿和非金属矿,如贫铁矿、磷灰石、萤石、石英及长石等,常用的是脂肪酸及其盐、长链烷基胺及其盐等。捕集剂的主要作用是借强烈吸附于矿物表面,使它形成憎水表面,易于浮选分离。调节剂也是一种表面活性剂,可以对捕集剂起促进和抑制作用,以达到对混合矿物进行选择浮选的目的。实际上调节剂可以属于捕集剂,起着改变矿物表面性质的作用。

(3) 离子浮选 它是利用泡沫对溶液中电解质离子进行分离。起泡剂为离子型表面活性剂,它在气-液界面上吸附,形成了憎水基团向着气相作定向排列,离子层在液相中。它对相反电荷离子有库仑引力,而且对不同的异电荷离子其吸引力也不一样,这就可以把溶液中某些离子随所形成的泡沫而分离开。特别是对于浓度很稀、含量很少,采用其他方法不易分离的物质,用这个方法可以得到较好的效果。例如,溶液中含有 $KAuCl_4(1\times10^{-6}mol\cdot L^{-1})$ 和 $AgNO_3(1\times10^{-6}mol\cdot L^{-1})$,可加入少量阳离子表面活性剂 $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_2\cdot HCl$ 使之形成泡沫,因为阳离子表面活性剂对[$AuCl_4^-$]阴离子的吸引力很强,在泡沫中[$AuCl_4^-$]/[Ag^+]的比值可达80。因此利用这个方法可以使金和银两种贵金属得到很好的分离。

近年来离子浮选得到极大重视,例如海水中含有许多重要元素,如U、Au、Cu等,但是含量极低,用其他方法不易提取出,只有用离子浮选法

才比较合适。因此离子浮选作为微量元素的分离方法是很有广阔前景的。

(4) 油田开发[21]　由于泡沫的表观粘度与其沿着运动的毛细管直径成正比。毛细管直径随着地层孔隙大小而改变，因而将泡沫用于驱油，无论在高渗透地层还是低渗透地层，皆能均匀推进，从而大大提高波及系数。在注蒸汽开采稠油的过程中，将泡沫与蒸汽同时注入，则泡沫首先随蒸汽进入高渗透层，使高渗透层的流动阻力增加，从而改善蒸汽在地层中的分配，让注入的蒸汽转入低渗透层，减少注蒸汽驱扫过程中的指进，提高油井产量。

此外，泡沫流体还可用于试油、酸化、压裂及钻井等作业中，已成为目前保护油气层的重要技术之一。

参考文献

1. Schramm L L. ed. Emulsion: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Washington D.C, 1992

2. 樊西惊. 油田化学. 1998, 15, 176

3. Temple V D. Rec. Trav. Chem. 1953, 72, 419

4. Albers W. J. Colloid Sci. 1959, 14, 501

5. 李冰冰, 梁文平. 日用化学工业. 2000, 1, 36

6. 苑世领, 徐桂英. 日用化学工业. 2000, 1, 36

7. 徐桂英, 苑世领等. 油田化学. 1998, 15, 64

8. 陈宗淇, 郭荣. 化学通报. 1994, 2, 22

9. Moulik S P, Paul B K. Adv. Colloid Interface Sci. 1998, 78, 99

10. 李干佐, 郭荣等. 微乳液理论及其应用. 北京: 石油工业出版社, 1995

11. Tapas K De, Amarnath M. Adv. Colloid Interface Sci. 1995, 59, 95

12. Shinoda K, Friberg S. Adv. Colloid Interface Sci. 1975, 4, 281

13. 徐桂英, 张莉等. 物理化学学报. 2001, 1

14. 滕弘霓, 杨泽福等. 化学学报. 1998, 56, 135

15. 忘笃金, 吴瑾光, 徐光宪. 化学通报. 1995, 9, 1

16. 徐桂英等. 油田化学. 1993, 10, 57

17. Buckenstein E, Bhakta A. Langmuir. 1996, 12, 4134

18. Ofer T, Shlomo M. J. Colloid Interface Sci. 1998, 200, 235

19. Derjaguin B V. Proc. Second. Int. Congr. Surface Activity. Vol. 1, 210, Butterworths(1957)

第八章 流 变 学

流变学是研究物质在外力作用下流动与形变的科学，所以涉及范围很广，大至土木建筑、冰川的移动，小到细胞和微生物的蠕动。研究流变学有两种方法，一种是用数学方法来描述物体的流变性质，而不追究其内在原因。另一种是通过实验，从物体所表现出来的流变性质联系到物体内部结构的实质问题。后者就是本章所要讨论的课题。在胶体化学范围内的流变学，首先要明确有关胶体体系各种力学性质的名词概念，这些力学性质反映了胶体的内在微观结构。如果单从流变性质来揭示胶体内部结构，这是不可能的，因为胶体体系的流变性质不仅是单个粒子性质的反映，而且也是粒子与粒子之间以及粒子与溶剂之间相互作用的结果。

流变学涉及的问题十分复杂，当前流变学的研究只停留在定性说明阶段。然而在工业上却有着十分重要地位，例如，钻井泥浆、油漆、橡胶、塑料、纺织、食品等工业的产品质量，或工艺流程的设置，往往取决于它的流变性质[1]。本章只讨论流变学的一些最基本的概念和现象，不涉及复杂的数学处理。研究对象也仅限于固体分散在液体中的溶胶或悬浮体。

8.1 粘 度

粘度是液体流动时所表现出来的内摩擦。为定量地表示某种液体的粘度的定义，作如下假设：若在两平行板间盛以一种液体，一块是静止的，另一块板以速度 v 向 x 方向作匀速运动，如果将液体沿 y 方向分成许多薄层，那么各液层向 x 方向的流动速率随 y 方向变化，如图 8－1 所示，用长短不同带有箭头、相互平行的线段表示各层流体的速率，这样的示意线段称为流线，液体的这种形变称为切变。若用速率梯度 dv/dy 来表示切变，这种切变也称为切速率，简称切速。它表示每层液体的流速 v 与距离 y 有关。为了维持某一切速率，则要对上面平行板施加一恒定的力 F，此力称为切力。若板的面积是 A，则切力与切速率应服从以下公式：

$$F = A \cdot \eta \cdot \frac{dv}{dy} \qquad (8-1)$$

令 D 表示切速率，τ 表示单位面积上的切力，则

$$\tau = \eta \cdot D \qquad (8-2)$$

式中，η 为切力与切速率之间的比例系数，称为该液体的粘度。凡是服从这种简单比例关系的液体均称为牛顿液体，这种粘度称为牛顿粘度。

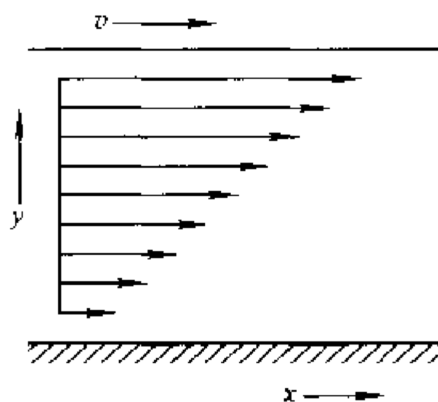


图 8－1　两平面间的粘性流动

当距离为 1 m 的流速变量是 $1\ m \cdot s^{-1}$ 时，即 $D = 1\ s^{-1}$ 的速率梯度时，作用在 $1\ m^2$ 面积上的力为 1 N 的流体，它的粘度为 $1\ N \cdot s \cdot m^{-2}$，或 Pa·s。在室温下，水的粘度为 1 mPa·s。

对于大多数纯液体、或者低分子的稀溶液，在一定温度下，η 是一个定值，它不因 τ 或 D 的不同而异，所以切力与切速率的比例不变，它只与温度有关，这是牛顿液体的特点。

在上述体系中，处于稳定状态的流动称为层流，在同一层上各点的流速相同，不随时间而变。当流速超过某一限度时，层流就变为湍流，这时的流体流动就不再符合式(8－1)。因为湍流产生后就有不规则的或随时间而变化的漩涡产生，需要消耗更多的能量。因此式(8－1)只有在层流状态下切速率才有意义。

Reynold 曾提出一个无因次数来描述液体的流动状态，称为雷诺数。他认为无论什么液体，只要雷诺数相同，那么流体的流动状态就相似。雷诺数的定义为

$$Re = \frac{2vR\rho}{\eta} \qquad (8-3)$$

式中，R 为管子半径，ρ 为液体的密度，v 为液体流速，Re 数值超过某一数值时，层流就成为湍流。在比较细的管中，Re 的临界值约为 1400～2000 之间。雷诺数可以用实验方法求得，例如水（$\eta = 1$ mPa·s）在 $R = 0.01$ cm 的管子中流动，当 v 超过 700 $cm \cdot s^{-1}$ 以上时，就出现湍流现象。这个数值远较一般液体流动速率大。

以上讨论的是纯液体粘度，对有两相存在的溶胶或悬浮体，它们的 τ 与 D 的关系就比较复杂。因为粘度是液体流动时所消耗动量的一种量度，如果介质中有分散粒子，液体的流动推动粒子时要受到阻力，要消耗额外能量，因此粘度就增加了。若粒子间有相互作用，或粒子的不对称性结构等，都会产生干扰，此时粘度更大。现令 η 为分散体系（或溶液）的粘度，η_0 为分散介质（或纯溶剂）的粘度。在层流状态下，Einstein 根据流体力学推导得[2]

$$\eta = \eta_0(1 + k\phi) \tag{8-4}$$

对于球形粒子，$k = 2.5$，则

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \tag{8-5}$$

式中，ϕ 是分散相在全部分散体系中所占有的体积分数。他推导时用了以下假设。

(1) 分散粒子是球形的，它远大于介质的分子，但远小于容器；介质是连续的。

(2) 粒子是刚性的，完全为溶剂所润湿，而液体是不可压缩的。

(3) 分散相的含量很少，粒子间无相互作用。

(4) 溶液处于层流状态，没有湍流现象。

式(8-5)的结论是粘度只由分散相粒子占的体积分数所决定，与粒子大小、性质无关。说明粘度的增加只是因为溶剂受到干扰之故。

Eirich 是用玻璃小球的悬浮体来验证 Einstein 的公式，发现当 $\phi < 0.02$ 时，实验结果与式(8-5)十分相符，随后也有人用聚苯乙烯制成的小球，以及某些真菌、孢子的悬浮体等进行实验，其结果也符合式(8-5)。[3]

如果分散相较浓，Einstein 公式就不适用了，因为液体流动时，分散的粒子会彼此间相互牵制，而引起粘度升高，最常见的公式为[4]

$$\eta = \eta_0(1 + a\phi + b\phi^2 + \cdots) \tag{8-6a}$$

上式的各常数项 Simha 从理论上证得：[3]

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 14\phi^2 + \cdots) \tag{8-6b}$$

从实验结果求得的 b 数值在 5～8 之间。事实上任何粒子都有溶剂化，粒子的溶剂化层中的液体在运动中总是作为粒子的一部分，都应包括

在 ϕ 项内，所以粒子愈小则溶剂化因素的影响也就愈显著。

讨论不对称粒子的悬浮体的粘度时，应注意到速率梯度场对粒子的定向作用。若粒子是棒形的，在某个速率梯度场中的情况如图 8－2 所示。在粘性液体流动时，必然存在速率梯度，流线与粒子之间的夹角为 θ。既然粒子的两端处在不等速率场中，粒子又是刚性的，所以必受一力矩作用，其大小与夹角 θ 及速率梯度 D 有关。此力矩在 $\theta=90°$ 时最大，$\theta=0°$ 时最小。如果没有其他因素影响，速率梯度将使粒子轴与流线平行。这种作用称作定向作用。但是粒子具有布朗运动，使粒子在各个方向上成无序分布，这与定向作用恰好相反，这两种作用的强弱，将决定粒子的取向，对所有粒子而言，将有一个平均的取向。而粒子的取向对溶液粘度的影响有以下两种极端情况。

(1) 极强的布朗运动。这时无论速率梯度大小如何，粒子均是无序取向，即无定向作用为主，所以这种情况下粘度是个定值。

(2) 速度梯度很大。它足以克服布朗运动的影响，粒子的长轴接近于和流线相平行。在极限情形下，即长轴无限长、速率梯度无限大时，粒子完全与流动方向一致，对液体的流动不会有干扰，因此溶液的粘度也是个定值。

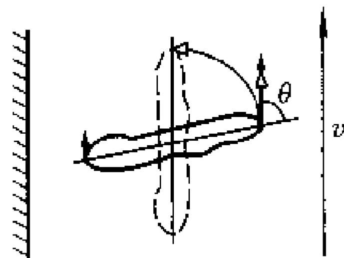


图 8－2　速率梯度场对粒子的定向作用

上述两种情况仅仅是理想的，通常布朗运动是不很激烈的，不对称性粒子悬浮体的粘度随速率梯度增大而减小。

对于不对称性结构的粒子的分散体系，如果除了粒子形态非球形外，其他条件均符合 Einstein 公式的假设，则式(8－5)仍能用，但 $k\neq2.5$。Simha 曾假设在液体的流动非常缓慢的情况下，粒子的定向作用将予忽略，计算出一个棒形的长圆体粒子的悬浮液的 k 值：

$$k=\frac{J^2}{15\left[\ln(2J)-\frac{3}{2}\right]}+\frac{J^2}{5\left[\ln(2J)-\frac{1}{2}\right]}+\frac{14}{15}\qquad(8-7a)$$

若为碟形的扁圆体粒子的悬浮体，k 值为

$$k=\frac{16}{15}\frac{J}{\tan^{-1}J}\qquad(8-7b)$$

式中，J 是轴比，$J=a/b$。a 为粒子的长轴，b 为短轴。应当指出，上述公式仅适用于 J 大于 10 的情况。

Simha 还计算了适用各种轴比的更复杂的公式，若将 k 与 J 作图，图 8－3(a)是 k 与低轴比的关系。图 8－3(b)是 k 与高轴比的关系。如图中所示，在高轴比的情况下，$\lg k$ 与 $\lg a/b$ 接近于线性关系，对于长圆体的 k 变化约为 $(a/b)^{1.8}$，对于扁圆体的 k 变化为 $(a/b)^{1.0}$。这个近似关系在合成高分子化合物(若为刚性)过程中是有指导意义，可以估计所合成分子的大小。

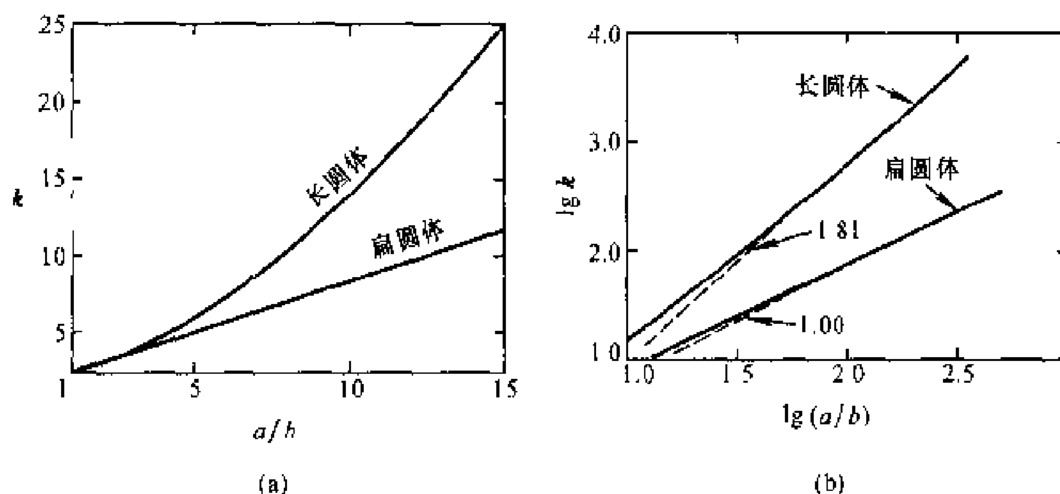


图 8－3　Simha 因子 k 值[6]

(a)在低轴比时的 k 值　(b)在高轴比时的 k 的对数值

如果分散相的粒子是带电的，在切力的作用下，流动时粒子与分散介质之间的相对运动会产生相对电位，这就需要外力来克服粒子表面电荷与双电层内离子之间的相互作用，从而使得粘度上升，这种现象称为电粘效应。

Smoluchowsky 从数学推导得出如下关系式：

$$\eta=\eta_0\left\{1+2.5\phi\left[1+\frac{1}{\lambda\eta_0 a^2}\left(\frac{\zeta\varepsilon}{2\pi}\right)^2\right]\right\} \tag{8-8}$$

此式条件与式(8－5)一样，λ 为分散体系的比电导，a 是溶胶粒子半径，假设粒子是球形的，ε 为介质的介电常数，ζ 为溶胶粒子的 ζ 电位。

对于高分子电解质而言，除上述效应外，主要是形态的影响。当电解质浓度较高时，分子卷曲，粘度下降。如果电解质浓度较低时，则分子内

斥力增加,使链段伸展得很长,粘度就上升。所以影响高分子化合物溶液粘度的因素更为复杂。

8.2　粘度的测定[7]

测定体系的粘度是研究流变学的最基本的方法。测定方法有多种,如落球法、振动法、毛细管流动法和转筒法等。我们往往通过体系的特点和实验的要求来决定实验方法。这里介绍两种常用的基本方法。

1. 毛细管粘度计——液体的管式流动

毛细管粘度计是测定液体粘度的最常用方法之一。其基本原理是在一定压力下,液体流过一定长度和半径的毛细管,测定它的流速,就能计算得液体的粘度。为分析其流动情况,设毛细管半径为 R,长度为 l,其两端压力差为 p,驱使流体流动的力则应为 $\pi R^2 p$。假如液体可以润湿管壁,管壁与液体间没有滑动,即 $v(R)=0$;在毛细管中心 v 流动最快,所以在管中呈同心圆筒层流,见图 8-4。如果是以均速流动,按式(8-1),任何一液层的粘性阻力(即内摩擦力)应为 $2\pi rl\eta \mathrm{d}v/\mathrm{d}r$,则管中流动应服从下式:

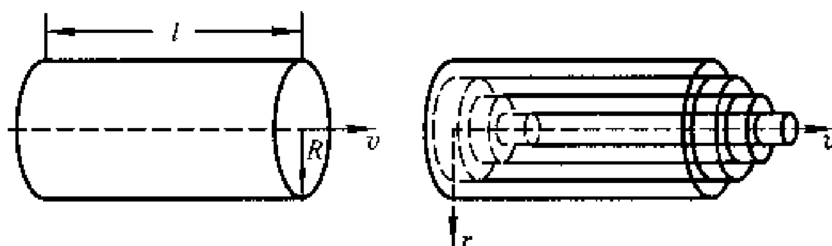


图 8-4　管式流动模型

$$\pi r^2 p + 2\pi rl\eta \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r} = 0 \qquad (8-9)$$

在毛细管中各层流体的流速为

$$v(r) = \int_R^r \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}\cdot\mathrm{d}r = -\frac{p}{2l\eta}\int_R^r r\mathrm{d}r = \frac{p}{4l\eta}(R^2 - r^2) \qquad (8-10)$$

若在时间 t 内流出的液体体积为 Q,则

$$\frac{Q}{t}=\int_0^R 2\pi rv\mathrm{d}r=\frac{\pi p}{2l\eta}\int_0^R r(R^2-r^2)\mathrm{d}r=\frac{\pi pR^4}{8l\eta}$$

$$\eta=\frac{\pi pR^4t}{8lQ} \tag{8-11}$$

上式为 Poiseulle 公式,若已知毛细管的半径 R 和长度 l,根据液体在时间 t 内流出体积 Q 就可以计算出液体的粘度。式(8-11)的使用条件是:

(1) 液体必须是粘性层流,而没有湍流,所以要控制流速,使雷诺数小于 10^3。

(2) 液体在管壁上没有滑动,润湿性差的液体可能有滑动,所以不能测定润湿性差的液体,应用范围受到一定限制。

(3) 在毛细管出入口处两端的管径大小、液体的流速分布与管子中部并不相同,这就要影响液体的流速,需要进行相应的改正,这种改正叫末端校正。一般用 $l(1+nR/l)$ 来代替式(8-11)中的 l。n 为仪器常数,由实验决定,如果 $R/l\ll 1$ 时,末端校正可以忽略不计,所以实验室里的毛细管粘度计是又细又长。

(4) 使流体流动的压力差应当全部用于克服液体层间摩擦。实际上液体在流动时还需要得到动能,这部分动能的消耗也需要改正,通常叫动能校正。

动能校正是毛细管粘度计的主要修正项,尤其是在流速较大的情况下,必须予以考虑。每秒钟流出液体所得动能为

$$E=\int_0^R v\rho\cdot 2\pi r\cdot\frac{v^2}{2}\mathrm{d}r=\pi\rho\int_0^R rv^3\mathrm{d}r \tag{8-12}$$

式中,ρ 为液体密度,将式(8-10)中的 v 代入得:

$$E=\pi\rho\left(\frac{p}{4l\eta}\right)^3\int_0^R r(R^2-r^2)^3\mathrm{d}r=\pi\rho\left(\frac{p}{4l\eta}\right)^3\frac{R^8}{8} \tag{8-13}$$

令 v_m 是液体在管中等效平均流速,则

$$v_m=\frac{Q}{\pi R^2t}=\frac{pR^2}{8l\eta} \tag{8-14}$$

动能为

$$E=\pi\rho R^2v_m^3 \tag{8-15}$$

令 Δp 为消耗在液体动能的压力差,则

$$E = \Delta p \pi R^2 v_m$$

或

$$\Delta p = \rho v_m^2 \tag{8-16}$$

因此式(8-11)修正后为

$$\eta = \frac{\pi R^4 t}{8lQ}(p - \Delta p) = \frac{\pi R^4 pt}{8lQ} - m\frac{\rho Q}{8\pi lt} \tag{8-17}$$

式中,m 是动能系数,随毛细管两端处液体流动情况而异,但可由实验确定,m 的数值约为1.2。

在实验室中最常见的毛细管粘度计有Ostwald型和Ubbelohde型两种,其构造如图8-5中(a)和(b)所示。要用毛细管粘度计来直接测定液体粘度的绝对值是有困难的,通常都是用已知其粘度的液体求出粘度计的仪器常数后,再用它来测定未知液体的粘度。其测定方法是:如图8-5,液体自 A 管加入,从 B 管将液体吸到 a 线以上,然后任其流下,并记录液面流经 a 到 b 线的时间,这时驱使液体流动的压力是液柱的压力,但液柱高度是在 h_a 和 h_b 之间逐渐改变的,因此应取一个等效平均液柱高度 h_m,则式(8-11)变为

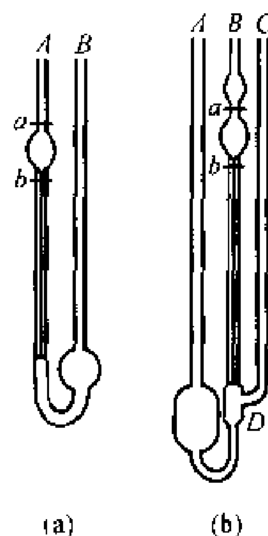


图8-5 毛细管粘度计

$$\eta = \frac{\pi R^4 h_m g \rho t}{8lQ} \tag{8-18}$$

式中,Q 为经 a 到 b 刻度间流过的体积,它与 h_m、R、l 等都由仪器所确定,与式中有关常数合并为仪器常数 k 则式(8-18)变为

$$\eta = k\rho t \tag{8-19}$$

为了确定仪器常数 k,可用已知粘度和密度的标准液体,测定流过 a、b 线的时间 t,就可求得 k 值。

如需要进行动能校正,由式(8-17)和式(8-19)得

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t} \tag{8-20}$$

式中，A 和 B 也是仪器常数，其数值可以用下述三个方法之一确定。

(1) 用一种其粘度已精密测定了的标准液体，在两个或两个以上不同温度下测定其流出时间。

(2) 用两种或两种以上的具有不同粘度的标准液体，在同一温度下测定其流出时间。

(3) 用同一种标准液体，在一个温度下，在 B 管处施加不同外压力时测定其流出时间。

在使用 Ostwald 式粘度计时，液体试样的体积每次都要相同，而 Ubbelohde 式粘度计却与液体的体积无关。当液体自 A 管吸到 B 管时，C 管是关闭的。让液体自 B 管流下之前，先开启 C 管，此时空气进入 D 球，毛细管下端液面随着下降。在毛细管内流下的液体，形成一个气承悬液柱，当它流出毛细管下端时，将沿管壁流下，这样与 A 管内液面高度无关，而且避免了出口处有湍流发生。

用毛细管粘度计测定液体的粘度比较简便，而且可以获得精确结果(从 0.01% 到 0.1%)。但必须严格控制温度，并滤去液体内的灰尘纤维等杂质。选择粘度计，使液体流过的时间在 100～120s 以上为好，但时间过长会引起误差。

毛细管粘度计适用范围很广，从 10^{-4}Pa·s 的低粘度到 10^{5}Pa·s 的高粘度，各种流体都能测定，却不适用于粗分散体系。在工厂里广泛使用的毛细管粘度计是一种短管式粘度计，就是将一定体积的试样，流过一短的细管，从流出时间来求粘度，方法十分简单方便。如 Engler 粘度计、Saybolt 粘度计、Ford 杯等。这些粘度计的构造大致相同。虽然操作方便，但误差较大，适用于精密度要求不高的场合。

2. 转筒式粘度计——环形流动

转筒式粘度计适用范围很广，特别适用于粗分散体系。它的构造示意如图 8－6 所示，由两个同心筒构成，故全称应为同心筒转筒式粘度计。在两筒之间装入液体，外筒与内筒的半径分别为 R_b 和 R_a，液体浸没内筒的高度是 L，让外筒恒速旋转，其角速度为 Ω，因液体有粘度，内筒也向相同方向旋转，但有扭丝可将其扭回。当两力相等时内筒就不再转动，所以达到平衡时，扭丝的偏转角度 θ 将取决于液体的粘度，设在半径为 r 处的单位面积上的切力为 $\tau(r)$，则

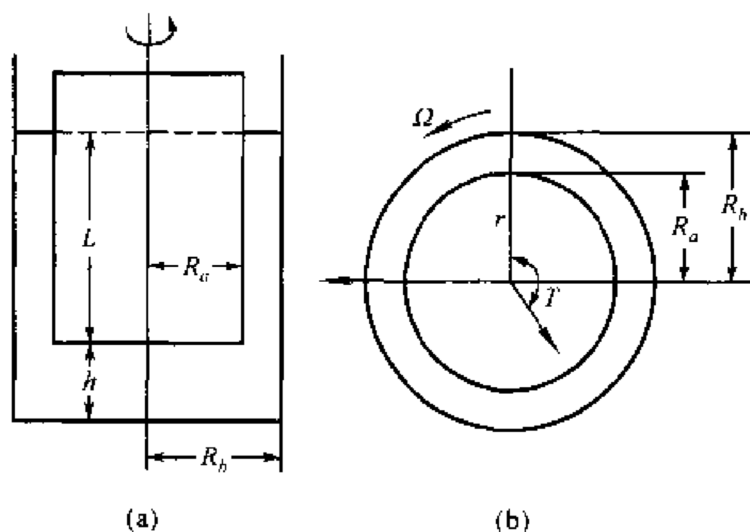


图 8－6　同心筒粘度计的构造示意图

$$\tau(r)=\frac{T}{2\pi r^2 L} \tag{8-21}$$

式中，T 为实验测得的转矩。在液层中半径为 r 处的角速度为 ω，所以切速率为 D(即速率梯度)，于是

$$D=r\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r}=r\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(\frac{v}{r}\right) \tag{8-22}$$

式中，v 为切线速率，若所测液体为牛顿液体，在层流条件下：

$$\tau=\eta D$$

$$r\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(\frac{v}{r}\right)=\frac{\tau(r)}{\eta}=\frac{T}{2\pi r^2 L\eta} \tag{8-23}$$

若液体完全润湿筒壁，无滑动现象，则有以下边界条件：

$$r=R_a \qquad v=0$$

$$r=R_b \qquad v=\Omega R_b$$

积分式(8－23)得

$$\frac{v}{r}=\int_{R_a}^{r}\frac{T}{2\pi r^3 L\eta}\mathrm{d}r=\frac{T}{4\pi\eta L}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{r^2}\right)$$

$$\omega=\frac{T}{4\pi\eta L}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{r^2}\right) \tag{8-24}$$

当 $r=R_b$ 时，则

$$\Omega=\frac{T}{4\pi\eta L}\left(\frac{1}{R_a^2}-\frac{1}{R_b^2}\right) \tag{8-25}$$

式(8 - 25)是转筒式粘度计的基本公式,称为 Margulus 公式,与毛细管粘度计的 Poiseuille 公式相似,只适用于牛顿型液体。将式(8 ~ 25)整理后得

$$T=4\pi L\left(\frac{R_a^2R_b^2}{R_b^2-R_a^2}\right)\eta\Omega$$

$$T=K\eta\Omega \tag{8-26}$$

式中,K 是仪器常数,T 可用扭丝偏转角度 θ 来代替,若用 θ 与 Ω 的关系来表示,则

$$\theta=K\eta\Omega \tag{8-27}$$

通常用已知粘度的标准液体求出仪器常数 K,然后再用此粘度计来测定未知粘度的液体。

以上讨论的公式也应满足这些条件:(1) 圆筒流体为层流;(2) 流体为牛顿型;(3) 在圆筒表面无滑动;(4) 两个圆筒是无限长的。

这里假设液体只对内筒的侧面施以力矩,事实上是不可能的,两筒都有底面积,所以内筒所受的力应包括底部面上所起的作用力。因此必须考虑末端效应。在用已知粘度的标准液体校正时,末端效应已被包括在仪器常数内,则

$$K=4\pi(L+L^*)\left(\frac{R_a^2R_b^2}{R_b^2-R_a^2}\right) \tag{8-28a}$$

式中,L^* 代表末端效应的校正项,与两筒底面积及间隙距离有关。通过改进仪器的构造可以消除或减少末端效应。例如,可以使内筒侧面积远大于底部面积等等。

以上只介绍了转筒式粘度计的基本原理,在实际应用时,仪器的样式是多种多样的。例如,可以使内筒转动,并测定它的力矩,也可以外加力矩使其转动,然后测定内筒的转速等。转筒式粘度计虽然构造复杂,但其优点是可以测定不同速率梯度下的粘度,故适用于非牛顿型的流体。

与转筒式粘度计相似的还有锥板型粘度计,仪器的构造示意图如图 8 - 7。它是由一平板和一圆锥体组成,锥顶角接近于 180°。实验时平板固定,让圆锥体转动,其顶点刚好与平板表面接触。在间隙中装满待测液

体。由于角度 ϕ 极小，约为 $2° \sim 0.5°$，间隙的平均距离也极小，所以在不同半径 r 处的切速率具有相同数值。而且末端效应也可以忽略不计，对非牛顿体系而言这种仪器十分理想。通过锥体的速率变化可以直接求得流变曲线。在半径 r 处的切线速率 $v(r) = \Omega r$，而这一点上的间隙宽度为 $r\tan\phi$。故在 r 处的切速率为

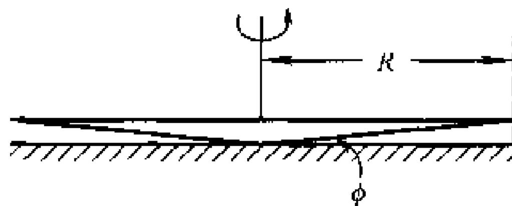


图 8－7　锥板型粘度计结构示意图

$$D(r) = \frac{\Omega r}{r\tan\phi} = \frac{\Omega}{\tan\phi}$$

这样实际上切速率与 r 无关，又因为 ϕ 很小，$\tan\phi \approx \phi$，则

$$D(r) = \Omega/\phi$$

切速率是切力的函数，$D(r) = f(\tau)$，所以在不同半径处的切力也相等，则转矩 T 为

$$T = 2\pi\tau\int_0^R r^2 \mathrm{d}r \tag{8-28b}$$

或

$$\tau = \frac{3T}{2\pi R^3}$$

式中，R 为旋转锥的半径。在某切速率下的粘度应为

$$\eta = \frac{3T}{2\pi R^3} \cdot \frac{\phi}{\Omega} \tag{8-29}$$

以 Ω/ϕ 对 $3T/(2\pi R^3)$ 作图就能直接画出流变曲线。

8.3　流　　型

以上讨论的都是纯液体、低分子的稀溶液，或者分散体系的分散相含

量很少的情况下的粘度。这些体系都属于牛顿型流体，牛顿体系的一个重要特点是体系的粘度与外加切力无关。但实际使用的大多数是浓的体系，比简单的牛顿体系复杂得多。

在流变学中常以切速率 D 为纵坐标，切力 τ 为横坐标作图，在图中得到的曲线称为流变曲线。不同体系有不同的流变曲线，从曲线形状又可分为若干流型。牛顿型流体的粘度不随外界切力而变，是个常数，切力与切速率成正比，流变曲线是直线，并且通过原点，即在任意小的外力作用下液体就能流动，用粘度这一数值就能表征牛顿体系的特性。

有些体系的粘度随切速率的增加而减少，这种现象称之为切稀（shear thining）作用。还有些体系是粘度随外切力（或切速率）的增加而增加，这种现象称之为切稠（shear thickening）作用。根据实验总结，流变曲线共有四种流型，如图 8－8 所示。曲线上任何一点的粘度是这一点上切力与切速率之比，也就是曲线上任意点的余切。我们称这种粘度为视粘度。

塑性体系和假塑性体系具有切稀作用，其原因是这种体系中分散相粒子以聚集态存在，当切速率增加后，使聚集体破裂，其结果是自由移动的粒子增加，固定溶剂量减少，因此体系的视粘度降低。属于假塑性体系的有高分子溶液、淀粉溶液、乳状液等。塑性体系的切力必须超过某一数值以后才会发生切稀作用，能使体系开始流动的那一点切力称为“屈服值”（yield value）。属于塑性体系的有油漆、牙膏、泥浆等。

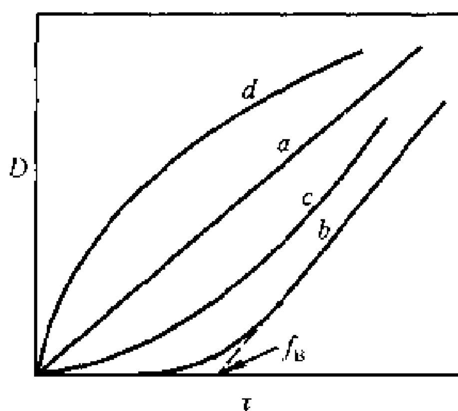


图 8－8　用转筒式粘度计测得的四种流型

a—牛顿型　b—塑性型

c—假塑性型　d—胀性型

胀性体系具有切稠作用，这种体系并不罕见，例如揉面就有这样的经验，刚揉时面团很软，但越揉越硬，若将已经揉硬了的面团静置一段时间，再揉就没有以前结实了，但是再揉几下又硬了。这个过程可以任意重复，许多色料在水中或有机溶剂中都有这种现象。

以下将对各种流型加以深入讨论。

8.4 塑性体系[8]

若一个物体所受的切力超过某一个限度,其形状的改变是永久的,则该物体便是可塑的,像制陶粘土及金属等均有此种性质。通常认为分散体系的可塑性质,是由不对称性粒子的网状形结构引起的,要使体系流动,必须破坏网状形结构。所以切力要超过屈服值以后,体系才开始流动,随着切力的增加,结构不断破坏,表现出来的视粘度也随着下降。所以通常认为只有悬浮体粒子浓度达到彼此可以相互接触时,才会有塑性现象。

根据 Houwink 的意见,屈服值有三个,见图 8-9。第一个是体系开始流动的切力 f_L,称为静切力。第二个是直线部分的延长到 τ 轴上,称为动切力 f_B,或 Bingham 值。第三个是体系开始层流时之切力 f_M。这三个数值具有相应的物理意义,在实际生产实践中各起着一定指导作用。f_L 值不易测准,它和仪器的精密度及实验时间长短都有关系。f_M 的物理意义比较明确,可以看作粒子间的结构完全拆散,完全以单个粒子(或结构单元)出现在流动体系中。动切力 f_B 主要用于塑性流动公式。

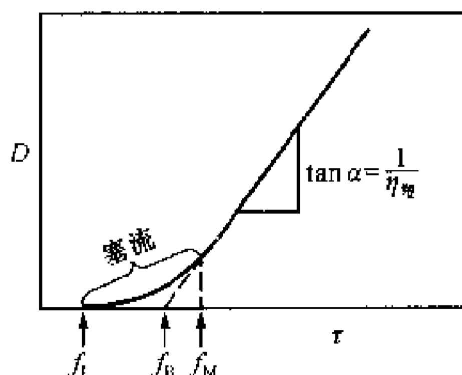


图 8-9　塑性体系的三个屈服值

由流动形态来讨论这三种切力比较容易理解。由流变曲线来看,切力超过 f_L 时体系并非全部发生变形,而是在容器边缘地区发生变形,产生滑动。中间未发生变化的部分,仍按原来结构形式一起向前移动,这叫作塞流(plug flow)。随着切力的增加,塞流部分逐渐减少。到 f_M 以后流动形式与牛顿型流体的流动一样,因此从牛顿公式可得塑性体的粘度公式:

$$\tau - f_B = \eta_{塑} D \tag{8-30}$$

式中,$\eta_{塑}$ 称为塑性粘度,其数值是图中直线部分斜率的倒数。事实上,

塑性流动是与分散相中粒子的相互接触有关,在一定的切力作用下,粒子间的拆散与重新结合两者速率处于某种平衡状态,此时呈稳定的流动。当切力增加以后,又达到另一平衡点。当切力超过某一数值以后,其拆散速率大于结合速率,D 与 τ 即呈直线关系。当切力移去以后,粒子间又重新结合,又恢复到原来的状态。

固体粒子浓度很大的体系叫浆状体(paste),如牙膏、制陶泥坯等,浆状体中固体粒子对流动性的影响十分复杂。主要因素有:(1) 固-液两相间的体积比;(2) 固体粒子的大小;(3) 粒子的形状;(4) 固体粒子的聚结程度等。所以用不同的测定方法能得到不同形状的流变曲线。因为影响因素太复杂,目前还很难从理论上来说明,但一般有如下经验规律:$\eta_{塑}$ 以指数规律随固体粒子浓度的增加而升高,浓度是以体积百分比计。如以 $\lg\eta_{塑}$ 与固体的体积分数 V 作图,得到一直线。屈服值 f_B 与固体的体积分数的关系也是如此。至于粒子大小的影响,如固体的体积分数不变,粒子越小,则 $\eta_{塑}$ 就愈大。但是塑性粘度大的并非体系的粒子就很小。

8.5 假塑性体系

这类体系是以图 8-8 的流变曲线 c 为特征,如羧甲基纤维素、淀粉、橡胶等高分子溶液均为假塑性体系,见图 8-10。这种流型的特点是:(1) 体系没有屈服值、流变曲线从原点开始;(2) 视粘度(切力与切速率之比)随切速率之增加而减少,所以粘度不是一个固定不变的常数。

若以粘度的对数值与切速率的对数值作图,可以得一直线,其斜率在 0~1 之间。对于假塑性体系,此关系还较普遍,因此可以用指数定律来描述假塑性体系的流变性能:

$$\tau^n = KD \tag{8-31}$$

式中,指数 n 是常数,K 和 n 数值视不同液体而异。K 是液体稠度的量度,K 值愈大则液体愈粘,对假塑性体系 $n>1$。当 $n=1$ 时为牛顿体系。通常用 n 与 1 的偏离程度作为非牛顿的量度,与 1 相差愈大则非牛顿行为愈显著。其实 n 并不是个严格的常数,只有在很小切变速率范围内,n 才接近于常数值。

视粘度用 η_a 来表示,在假塑性体系中 η_a 与切速率的关系为

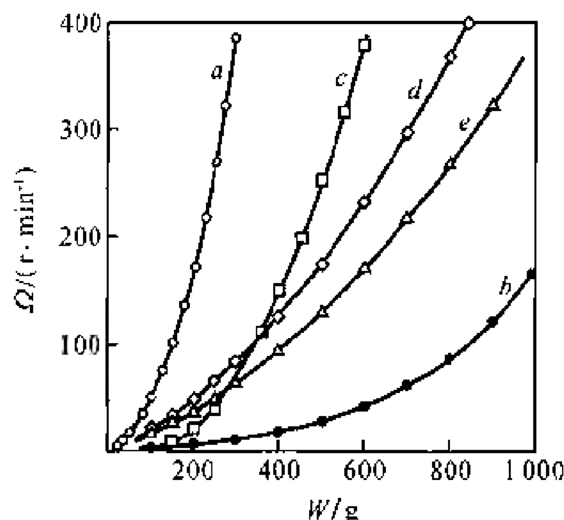


图 8－10　假塑性体系的流变曲线

$t=30℃$　　$\tau=1.74W$

a—1% 木质素磺酸钠水溶液；　b—2% 木质素磺酸钠水溶液；

c—10% 玉米淀粉；　d—1.95% 甲基纤维素水溶液；

e—2.29% 甲基纤维素水溶液

$$\eta_{a}=\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}D}=\frac{K}{n}\tau^{(1-n)} \tag{8-32}$$

由式(8－32)可见，因为 $n>1$，所以视粘度随切力的增加而减少。这种现象可解释为：如甲基纤维素这一类的大分子都是不对称性的粒子，液体在静止时粒子可以有各种取向，当切速率增加时，粒子将其长轴转向流动方向。切速率越大则这种定向也越彻底，流动阻力也随之而降低，最终就完全定向排列，粘度就不会再变化了，D 与 τ 之间又成直线关系。此外，粒子的溶剂化也有影响。在切速率作用下，粒子的溶剂化层会产生变形，起了减少阻力的效果。

絮凝了的溶胶也是假塑性体系，因为在切力作用下，絮凝物的结构为切力所拆散，因而粘度降低，如果完全拆散，粘度就不能进一步下降。在这种体系内存在着分散相的定向与不定向、或者拆散与聚结之间的平衡，若平衡所需的时间相当长，则这种体系就有触变性。至于体系有无触变性，目前尚无理论预测，只有经过实验才能决定。

8.6 胀性体系

胀性体系与假塑性体系相反，视粘度随切力的增加而升高，图 8－11 是几种悬浮体的实验结果，是典型的胀性体系。将这些实验数据，用对数作图，其结果也都是直线关系，所以式(8－31)的指数律也能适用，但在胀性体系中 $n<0$。

胀性体系(dilatancy system)一词最早由 Reynold 提出，他发现有些固体粉末的高浓度浆状体在搅动时，其体积和刚性都有增加，故称之为胀性体系。产生胀性的原因是体系中粒子间排列很紧密，静止时粒子间液体占有的空隙体积最小，搅动时粒子发生重排，使空隙的体积增加，所以体系的总体积有所膨胀。由于空隙增大，粒子接触处的液层量减少，液层间原有润滑作用相应减少，于是增加了流动阻力。

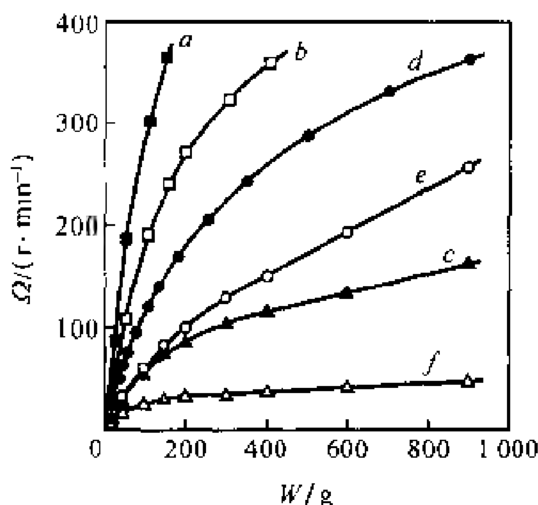


图 8－11 胀性体系的流变曲线

$t=30$ ℃，$c=1.13W$．a—11.3% 氧化铁木质素于 10% 的磺酸钠水溶液；b—11.7% 氧化铁木质素于 10% 的磺酸钠水溶液；c—12.4% 氧化铁木质素磺酸钠水溶液；d—39.2% 硫酸钡木质素磺酸钠水溶液；e—46.9% 淀粉乙二醇溶液；f—50.8% 淀粉乙二醇溶液

广义的胀性体系是：凡是视粘度随切速率的增加而变大的体系，不论在切力作用下其体积有无胀大均称之为胀性体系。

Freundlich 等研究了淀粉、SiO_2 粉末的浆状体，认为要具有胀性特点的体系必须满足以下两个条件：(1) 分散相的浓度必须相当大，并限于一个狭小范围内，约为 42%～45%。(2) 粒子必须是分散的，不是聚结的。这两个条件是可以理解的。当切力不太大时，粒子是全散开的，如图 8－12 的示意[9]。当切力增大后，有许多粒子被搅在一起，虽然此种结合并

不稳定，但是增加流动阻力是完全可能的.搅动愈烈，这种暂时结合自然也愈多，阻力也愈大。如果分散相浓度太小，这种暂时性结构当然不易形成，也就没有胀性体的性质。浓度太大，粒子本来已经接触，搅动时内部变化不多，所以胀性现象也不显著。

胀性体系要求分散的粒子有很好的润湿性，不能形成絮凝物，所以要形成胀性体系可以在体系内加入一些分散剂、润湿剂或抗絮凝剂。显然在搅动时图 8－12 中右边的结构形式是很勉强存在的，所以停止搅动后粒子又呈分散状态了，粘度又降低了。

根据经验，影响体系胀性的因素有：(1) 体系的老化程度；(2) 分散剂的性质和用量；(3) 粒子形状和大小。新配制的淀粉悬浮体，时间放得愈久胀性愈显著，这是淀粉粒子逐渐膨胀，使分散相体积增大的缘故。一些无机固体粉末，如二氧化钛、硫酸钡、碳黑、氧化锌等的有机溶剂的悬浮体，它们的性质正好相反，胀性随时间老化而减少。这可能是有机液体与上述无机粒子相混时带入了一些表面上吸附的空气，聚集的粒子体积要比原有体积大，放置一段时间后固体有效体积变小，因此胀性减弱。

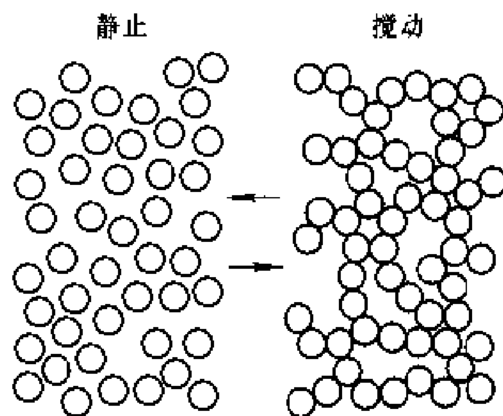


图 8－12　胀性体系机理的示意图

粒子形状的影响可用淀粉和氧化铁为例.淀粉的粒子是圆形的，欲得胀性流型需要 40％以上的浓度，氧化铁粒子是长方形的，流动时粒子能转动，其有效体积大于实有体积.因此只要 11％～12％的浓度就有胀性流型出现。

至于粒子大小的影响，实验结果并不一致，例如 SiO_2 粉末的悬浮体，粒子较大时(1～5μm)胀性显著，粒子小时反而不显著。而粘土的实验结果恰好相反，大颗粒粘土在很大浓度范围内胀性很弱，但小颗粒的粘土在很狭浓度范围内表现出强烈的胀性流型。

目前对胀性体系性质的认识还很肤浅。但这些性质在工业生产中确有很重要的意义。例如，在钻井时所用泥浆，如出现很强的胀性时，就会发生严重卡钻事故。

8.7　非牛顿体系的测定

测定上述各种流型的方法很多,所用仪器也是各种各样的,这里仅介绍用转筒式粘度计和毛细管粘度计的测定方法,因为这两种仪器可以比较典型地反映各种流型的性质。特别是转筒式粘度计虽然构造比较复杂,但用之测定流型的特性却十分适宜。现将各种流型的测定方法介绍如下。[10]

1. 塑性体系

(1) 转筒式粘度计　要研究非牛顿体系的流变性质,首要条件是要求图 8－6 的转筒式粘度计的外筒转动能变速,变速方法可用齿轮换档,也可用直流电动机无级调速。若外筒半径为 R_b,内筒半径为 R_a,当外筒转动时,在两个筒表面上所受的切力分别为

$$\tau_a = \frac{T}{2\pi R_a^2 L} \tag{8-33a}$$

$$\tau_b = \frac{T}{2\pi R_b^2 L} \tag{8-33b}$$

式中,T 为粘性力矩,可在内筒扭丝上测得. L 为液体浸没内筒的高度. 若在两筒间的液体以层流形式出现,在半径为 r 处的角速度是 ω,切力为 τ。因为 $D = f(\tau)$,由式(8－22)得

$$D = r\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r} = r\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\tau}\left(\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}r}\right) \tag{8-34}$$

由式(8－21)得

$$\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}r} = -\frac{2\tau}{r}$$

由式(8－34)得

$$f(\tau) = -2\tau\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r} \tag{8-35}$$

已知边界条件是

$$r=R_b\ \text{时}\qquad \omega=\Omega$$

$$r=R_a\ \text{时}\qquad \omega=0$$

$$\omega=-\frac{1}{2}\int_{\tau_a}^{\tau}\frac{f(\tau)}{\tau}\mathrm{d}\tau=\frac{1}{2}\int_{\tau}^{\tau_a}\frac{f(\tau)}{\tau}\mathrm{d}\tau$$

或

$$\Omega=\frac{1}{2}\int_{\tau_b}^{\tau_a}\frac{f(\tau)}{\tau}\mathrm{d}\tau \tag{8-36}$$

用转筒式粘度计测定塑性体系有三种情况。

① 当 $\tau_a<f_B$，即内筒面切力小于动切力，在两筒间液体不流动，所以各流线层的 ω 均为零。

② 当 $\tau_a\geqslant f_B$ 时，在内筒表面上开始流动，随着 τ_a 增大，流动部分向外侧扩大，在外筒面上没有流动，从层流到塞流之间有一分界面，如图 8-13。从分界面到圆心的距离为 r_c，称临界半径，其定义为

$$r_c=\left(\frac{T}{2\pi Lf_B}\right)^{1/2} \tag{8-37}$$

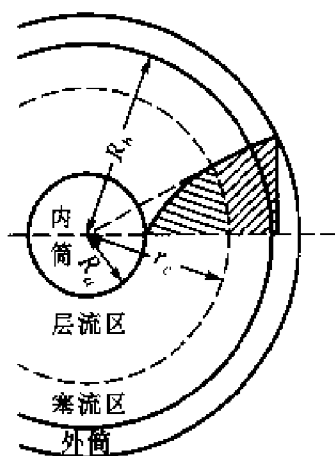


图 8-13　在转筒式粘度计中的塑性流动

由式(8-30)代入式(8-36)得

$$\Omega=\frac{1}{2\eta_{塑}}\left(\tau_a-f_B-f_B\ln\frac{\tau_a}{f_B}\right)$$

或

$$\Omega=\frac{T}{4\pi\eta_{塑}R_a^2L}-\frac{f_B}{2\eta_{塑}}\left(1+\ln\frac{T}{2\pi R_a^2f_BL}\right) \tag{8-38}$$

此方程式表明层流范围大小决定于 f_B 的值。r_c 外侧部分不流动，在 r_c 处的切力与 f_B 相等。

③ 当 $\tau_b>f_B$，外筒面处也在流动，在两筒间的全部流体呈流动状态，则

$$\Omega=\frac{1}{2}\int_{\tau_b}^{\tau_a}\frac{1}{\tau}\left(\frac{\tau-f_B}{\eta_{塑}}\right)\mathrm{d}\tau$$

$$\Omega = \frac{T}{4\pi L\eta_{塑}}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{R_b^2}\right) - \frac{f_B}{\eta_{塑}}\ln\frac{R_b}{R_a} \tag{8-39}$$

上式是塑性流体在转筒式粘度计中的基本公式称 Reiner - Riwlin 公式，当 $f_B = 0$ 时，就变为适用牛顿流体的 Margulus 公式，即式(8-25)。

不同转速下测定体系的切力，用 Ω 对 T 作图，可得塑性体系的流变曲线，如图 8-14 所示。图中直线部分的斜率为

$$\frac{1}{4\pi L\eta_{塑}}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{R_b^2}\right)$$

由式(8-26a)知：

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{4\pi L}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{R_b^2}\right)$$

K 是仪器常数，则直线部分的斜率为 $1/(K\eta_{塑})$。

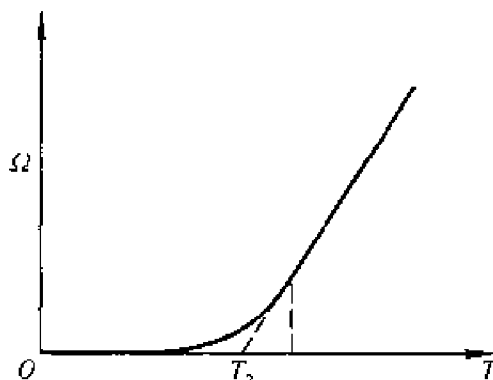


图 8-14 转筒式粘度计的塑性流变曲线

由图 8-14 中可见，延长直线部分，与 T 轴相交的截距为 T_2。在相交点上 $\Omega = 0$，所以由式(8-39)得

$$\frac{T_2}{4\pi L}\left(\frac{1}{R_a^2} - \frac{1}{R_b^2}\right) = f_B\ln\frac{R_b}{R_a}$$

令 C 为另一仪器常数，它的定义为

$$C = \frac{1}{K}\cdot\frac{1}{\ln(R_b/R_a)}$$

即

$$f_B = CT_2 \tag{8-40}$$

Reiner - Riwlin 方程式也可以表示为

$$\eta_{塑} = \frac{(T - T_2)}{\Omega K} \tag{8-41}$$

式(8-41)虽然只代表塑性体系的直线部分，然而它和式(8-40)对于塑性体系是十分有用的，因为从这两式可以得到 $\eta_{塑}$ 和 f_B 这两个重要参

数。

(2) 毛细管粘度计　用毛细管粘度计研究塑性体系比较麻烦，需要选择合适的毛细管，还要变换毛细管两端的压力差 p，每次测定时的压力差必须恒定，流量必须十分精确。用单位时间流量 Q/t 与毛细管两端压力差 p 作图，得到图 8－15 的流变曲线。

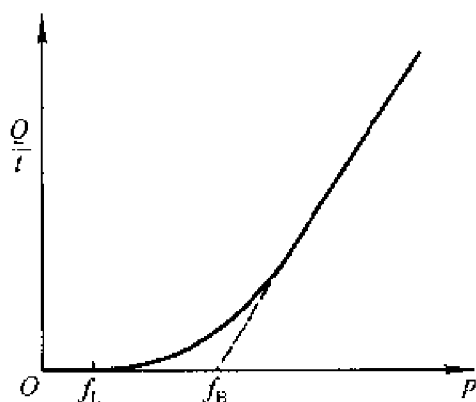


图 8－15　塑性体系在毛细管中的流变曲线

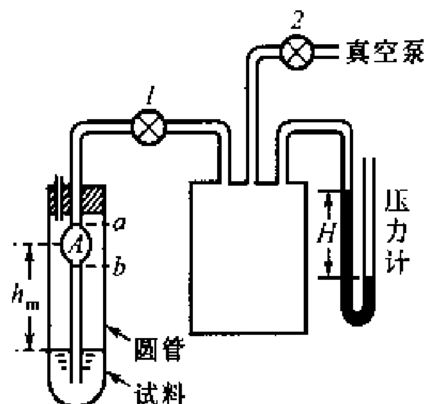


图 8－16　减压形毛细管粘度计

用毛细管粘度计测定流变曲线有两种型式：加压型和减压型。图 8－16 是一种简单减压型毛细管粘度计。在测定时，按图的样子安装好，把试料按规定量放入储存试料的圆管里，并保持恒温。关闭活塞 1，用真空泵抽去气箱里的气体，使其减至一定压力。关闭活塞 2，读取压力计示值 H，然后打开活塞 1，测定试料流入测定球 A 内，经 b 到 a 所需时间 t，就可求得粘度。

现在对非牛顿型流体在毛细管中的流动进行讨论。假设在离毛细管的中心轴的距离为 r 的圆筒面上，作用在此面上的粘性力(即切力)为 τ，在整个圆筒面上的力是 $2\pi rL\tau$，外界对毛细管的作用力为 $\pi r^2 p$。如果管内的流动为稳流，则

$$\tau=\frac{rp}{2L} \tag{8-42}$$

由此式可知，切力与离毛细管中心轴的距离成正比，在管壁处($r=R$)切力最大，在毛细管中心轴上为零。

离毛细管中心轴的距离为 r 的圆筒面上的流体流速为 v，在 $r+\mathrm{d}r$ 处的圆筒面上，流速减少了 $\mathrm{d}v$，所以速率梯度 $D_s=-\mathrm{d}v/\mathrm{d}r$，而且 D_s 应

为 τ 的函数，因此

$$D_s = -\frac{dv}{dr} = f(\tau)$$

由式(8－42)得

$$dr \quad \frac{2L}{p}d\tau \tag{8-43}$$

所以

$$dv = -\frac{2L}{p}f(\tau)d\tau \tag{8-44}$$

若令 τ_R 为管壁上的切力，因此

$$v = -\frac{2L}{p}\int_{\tau_R}^{\tau} f(\tau)d\tau \tag{8-45}$$

对于塑性体系：

当 $\tau > f_B$ 时，从式(8－30)得

$$f(\tau) = D_s = \frac{\tau - f_B}{\eta_{塑}}$$

或

$$-\frac{dv}{dr}\cdot\eta_{塑} = \frac{rp}{2L} - f_B \tag{8-46}$$

积分式(8－46)得

$$v = \frac{p}{4L\eta_{塑}}(R^2 - r^2) - \frac{f_B}{\eta_{塑}}(R - r) \tag{8-47}$$

在离毛细管中心轴的距离为 r_0 的圆筒面上，其切力 τ_0 与屈服值 f_B 相等，则在半径为 r_0 以内的部分，因切力比屈服值小而不流动，就有如图 8－17 所示的具有塞流的流动，由式(8－42)可以得到塞流半径 r_0：

$$r_0 = \frac{2Lf_B}{p}$$

在塞流体的外层是层流，这种流速分布见图 8－17。若在时间 t 内液体的流量是 Q，则

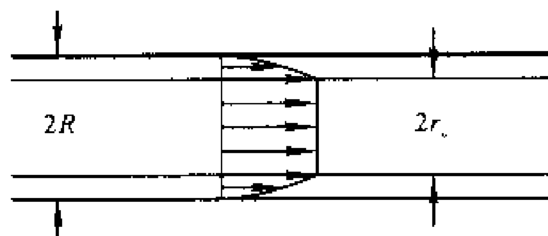


图 8－17　毛细管中的塞流

$$\frac{Q}{t}=\int_{r=R}^{r=0}\pi r^2 \mathrm{d}v$$

或

$$\frac{Q}{t}=\int_0^R 2\pi r v \mathrm{d}r \tag{8-48}$$

将式(8－47)代入上式得

$$\frac{Q}{t}=\frac{\pi}{\eta_{塑}}\left\{r_0^2\left[\frac{(R^2-r_0^2)}{4L}p-f_{\mathrm{B}}(R-r_0)\right]+2\int_{r0}^{R} r\left[\left(\frac{R^2-r^2}{4L}\right)p-f_{\mathrm{B}}(R-r)\right]\mathrm{d}r\right\}$$

积分上式得

$$\frac{Q}{t}=\frac{\pi R^4 p}{8\eta_{塑}L}\left\{1-\frac{4}{3}\left(\frac{2Lf_{\mathrm{B}}}{Rp}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{2Lf_{\mathrm{B}}}{Rp}\right)^4\right\}$$

或

$$\frac{Q}{t}=\frac{\pi R^4}{8\eta_{塑}L}\left\{p-\frac{4}{3}\left(\frac{2Lf_{\mathrm{B}}}{R}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{2L}{R}\right)^4 f_{\mathrm{B}}^4\frac{1}{p^3}\right\} \tag{8-49}$$

式(8－49)为塑性流体在毛细管中流动的基本方程式，称为 Buckingham－Reiner 方程式，当 $f_{\mathrm{B}}=0$ 时就还原为 Poiseuille 公式，即牛顿流体在毛细管中流动方程式。

以 Q/t 对 p 作图，见图 8－15。因为 $p>f_{\mathrm{B}}$，在式(8－49)中右边第三项数较小，略去无碍。从斜率可得塑性粘度，从截矩可以求得动切力 f_{B}。

如果 $\tau<f_{\mathrm{B}}$，这时没有流动，即 $p<2Lf_{\mathrm{B}}/R$ 时，$D=0$，毛细管内没有液体流出。

2. 假塑性体系和胀性体系

可以用指数定律来描写这两类体系，将式(8－33a)、(8－33b)和(8－35)代入式(8－36)可得

$$\Omega=\frac{1}{2nK}\left(\frac{T}{2\pi L}\right)^{n}\left(\frac{1}{R_{a}^{2n}}-\frac{1}{R_{b}^{2n}}\right) \tag{8-50}$$

对于单圆筒式的粘度计，$R_b=\infty$，则

$$\Omega=\frac{1}{2nK}\left(\frac{T}{2\pi L}\right)^{n}\left(\frac{1}{R_{a}}\right)^{2n} \tag{8-51}$$

利用式(8－50)，测定不同旋转速度 Ω 下的转矩 T，就可求得指数定律的两个重要系数——n 和 K。

从上可见，凡是要得到非牛顿体系的流变曲线，粘度计的构造必须是可以变速的。如用式(8－50)来求某些流变性数据，则要取某些近似。简单的方法是使用圆筒的半径比内外筒之间的间隙大得多，这样就可近似地看成是 $R_a=R_b$。由式(8－33)得 $\tau_a=\tau_b$，圆筒间的流体不管在什么地方，切力都可以看成是相同的，其切速率也不管在什么地方都看成是相同的。那么，圆筒间的流体的切力应为 τ，切速率为 D_s。则切力为 τ 时的流体的非牛顿粘度为 η_a，近似得

$$D_s=f(\tau)=\tau/\eta_a$$

将式(8－33)代入式(8－36)得

$$\Omega=\frac{1}{2\eta_{a}}(\tau_{a}-\tau_{b})=\frac{T}{4\pi\eta_{a}L}\left(\frac{1}{R_{a}^{2}}-\frac{1}{R_{b}^{2}}\right) \tag{8-52}$$

经移项后可得

$$\eta_{a}=\frac{T}{4\pi L\Omega}\left(\frac{1}{R_{a}^{2}}-\frac{1}{R_{b}^{2}}\right) \tag{8-53}$$

从此式可得非牛顿流体的视粘度 η_a。还可求得各种切速率 Ω 下的对应视粘度。通过式(8－21)和式(8－53)还可得各种切力 τ 下的对应视粘度，由这些关系就可得到流变曲线。

使用毛细管粘度计还能测定假塑性和胀性流体，同样也可用指数定律来描述。已知

$$f(\tau)=D_s=\tau^n/K \tag{8-54}$$

而从

$$v=\int\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}\mathrm{d}r=-\int D_s\mathrm{d}r=\frac{1}{K}\int_R^r\tau^n\mathrm{d}r$$

在毛细管中，$\tau=rp/(2L)$，则

$$v=\frac{1}{(n+1)K}\left(\frac{p}{2L}\right)^n(R^{n-1}-r^{n+1}) \tag{8-55}$$

将式(8－55)代入式(8－48)，积分得

$$Q=\frac{\pi R^3}{(n+3)K}\left(\frac{Rp}{2L}\right)^n t \tag{8-56}$$

有时可以把非牛顿流体作为牛顿流体来处理。如用毛细管粘度计所测定的非牛顿流体，经式(8－11)运算所得到的粘度，一般称为视粘度，用 η_P 表示。应当引起注意的是，在 8.5 节中所介绍的视粘度，它的定义是 $\eta_a=\mathrm{d}\tau/\mathrm{d}D$，两者明显不同。所以经毛细管粘度计测定，由式(8－11)求得的视粘度，用 η_P 表示，以区别于非牛顿视粘度 η_a。

将式(8－56)代入式(8－11)得：

$$\eta_P=\frac{2^{(n-3)}(n+3)KL^{(n-1)}}{R^{(n-1)}p^{(n-1)}} \tag{8-57}$$

同样，用毛细管粘度计所测得的塑性体系视粘度为

$$\eta_P=\eta_{塑}\Big/\left[1-\frac{8}{3}\left(\frac{Lf_B}{Rp}\right)+\frac{16}{3}\left(\frac{Lf_B}{Rp}\right)^4\right] \tag{8-58}$$

可见 η_P 和 η_a 的物理意义完全不同，因为毛细管的内径及长度都能影响 η_P，即使是同一种流体，用不同的毛细管粘度计测得的视粘度也是不同的。

如果用毛细管的管壁切力 $\tau_R=Rp/(2L)$ 代入式(8－57)及式(8－58)得

$$\eta_P=K\frac{(n+3)}{4}\left(\frac{1}{\tau_R^{n-1}}\right) \tag{8-59}$$

$$\eta_P=\eta_{塑}\Big/\left[1-\frac{4}{3}\left(\frac{f_B}{\tau_R}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{f_B}{\tau_R}\right)^4\right] \tag{8-60}$$

这两个式子表示 η_P 是 τ_R 的函数，即使两个不同粘度计，只要管壁上的切力 τ_R 相同的粘度计，测定某一非牛顿流体的 η_P，都可以得到相同的值。

因此在工业上测定非牛顿流体的视粘度来判别流体的流动性，必须用相同的毛细管粘度计。如果用不同的粘度计，也必须选用 τ_R 相等的粘度计。这样的判别才有意义。

8.8　触变性体系

以上所述的各种体系都有一个共同点，就是它们的各种流变性质与时间无关，均可用 $D=f(\tau)$ 来描述，在此关系式内无时间因子。但是有些体系却不然，切力作用时间的长短对体系流变性质有影响，流变性质与时间有依赖关系的体系又可分为两大类。

(1) 触变性(thixotropy)体系　在一定切速率下，切力随时间而减少。

(2) 震凝性(Rheopexy)体系　在一定切速率下，切力随时间而增大。

震凝性与胀性不同。震凝性体系是溶胶在外界有节奏的震动下变成凝胶，这种节奏性震动可以是轻轻地敲打、有规则的圆周运动、或摆式搅动等。若无外界作用就不能形成凝胶。

胀性体系的特点是当外切力取消后，体系的粘性立即"稀化"。而震凝性体系当外切力去除后体系仍保持凝固状态，至少有一段时间是凝固状态，然后再稀化。从微观结构来看：胀性体系的悬浮体是高"浓度"的，固体含量常高达 40% 以上，润湿性能良好。震凝性体系固体含量很低，仅 1%～2% 左右，而且粒子不是对称性的，因此形成凝胶完全是粒子定向排列的结果。

实际上震凝性体系是不多的，而且触变性体系在解决实际问题上也远较震凝性体系来得重要。所以以下主要介绍触变性体系。

所谓触变性是指一些体系在搅动或其他机械作用下，能使凝胶状的体系变成流动性较大的溶胶，将体系静置一段时间后，又恢复原来的凝胶状态。超过一定浓度的 $Fe(OH)_3$、V_2O_5 溶胶，以及粘土泥浆、油漆等，均有此种性质。

触变结构的主要特点是：

(1) 从有结构到无结构、或者从结构的拆散作用到结构的恢复作用是一个等温可逆转换过程。

(2) 体系结构的这种反复转换与时间有关，即结构的破坏和形成是时间的函数，同时结构的机械强度变化也与时间有关。

所以触变性可以看成体系在恒温下“凝胶－溶胶”之间相互转换过程的表现。更确切地说，物体在切力作用下产生形变，若比值 τ/D 会暂时性降低，则该物体即有触变性。

与塑性体系一样，虽然很难用数学概念给触变性下一个严格定义，但这并不降低它的重要性。由于所测得的实验结果不仅反映了体系的性质，而且与测量方法甚至与测量速度有关。所以测量方法虽然不少，但还没有公认的统一的标准方法。这里介绍比较常用的双线法。

这个方法是在转筒式粘度计中从最低转速开始，在一定时间内，均衡地逐渐升高转速，直至预先选定的某一最高值，在升高过程中记录相应的切力数据，就得到如图 8－18 中的曲线 ABC。到达 C 点后，逐渐降低转速，再记录下降低切速率过程中切力的读数，得直线 CA，上行线和下行线并不重合，成为一个月牙形的圈，叫“滞后圈”，用此圈的面积可以衡量“触变拆散”(thixotropy breakdown)的程度，即触变性大小的度量。

滞后圈是由两种因素造成的：时间和切速率。具有触变性的体系。若在恒切速率作用下，体系的结构就开始拆散。在开始时拆散得快，以后不断减慢，最后拆散速率与结构恢复平衡。宏观的现象是恒切速率下，切力不断降低，最后达到切力不变。这就是时间变化的触变拆散因素。如果提高转速，即增大切速率，平衡又向拆散方向移动，这是随切速率的触变拆散。如果没有这两种因素，上行线与下行线是相互重叠的直线，不存在滞后圈现象。因此滞后圈的大小与人为因素及仪器构造有关。从 A 上升到 C 的时间愈快、切速率升得愈高，那么环的面积也愈大。因此用滞后圈的面积来衡量触变性大小是有些任意性的。

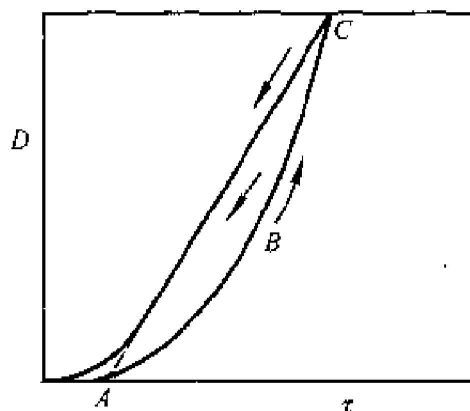


图 8－18　用转筒式粘度计测定触变性流体所显示的典型流变曲线

为了定量地表示这两种因素，时间触变系数 B 和拆散触变系数 M，这两个系数都可以从力学角度用数学方法推导得到。[11] 为简便计，这里只介绍其物理意义及表示方法。

(1) 时间触变系数 B 的物理意义　在某切速率下，塑性粘度对时间变化率乘以所经历的时间，表示如下：

$$B = -\frac{d\eta_{塑}}{dt} \cdot t \tag{8-61}$$

也可以写成：

$$B = \frac{\eta_{塑(1)} - \eta_{塑(2)}}{\ln \frac{t_2}{t_1}} \tag{8-62}$$

B 值可以这样测定，如图 8-19，将切速率从零开始，立即升到 C，此时切速率为 ω。体系内的结构将随时间延长而逐渐破坏，切力将沿 CE 线而逐渐减小，最终达到 E，这点称为触变平衡点。在 CE 时间范围内，从 C 点经时间 t_1 后，然后下降切速率。下行线是一条直线，因为已拆散的粒子还来不及重新结合，切力只用来推动流体，所以下行线上的 D 与 τ 成正比，从下行线的斜率能求得塑性粘度 $\eta_{塑(1)}$。按相同步骤，切速率立即升到 C 后，经过时间 t_2，从下行线得塑性粘度 $\eta_{塑(2)}$。从两次所测得的数据，代入式(8-62)，即得触变系数 B。

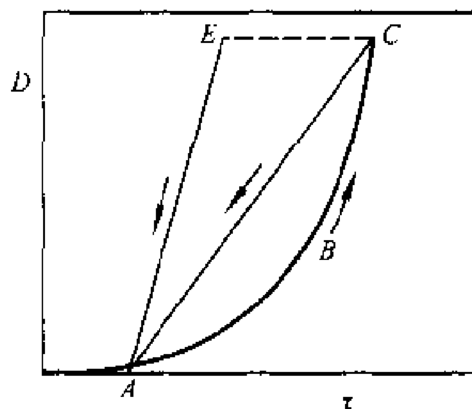


图 8-19　用转筒式粘度计测定流体的触变性所得随时间而变的流变曲线

(2) 拆散触变系数 M 的物理意义　增加单位切速率时，在单位面积上的切力下降值，可表示如下：

$$M = \frac{\eta_{塑(1)} - \eta_{塑(2)}}{\ln(\omega_2/\omega_1)} \tag{8-63}$$

现将式(8-63)各项物理意义介绍如下：图 8-20 表示触变体系的随

切速率变化的触变性质。切速率以均匀速率从 A 上升到 B_1 点，此时的切速率为 ω_1。从 B_1 点切速率再迅速下降，可得下行线 B_1A，这个滞后圈比较小，只有部分结构拆散。如果从 A 点以同样速率，将切速率从零升高到 B_2 点，切速率为 ω_2。从 B_2 点再迅速下降切速率到零，可得下行线 B_2A，这个 AB_2A 的滞后圈面积要稍大于 AB_1A 的滞后圈面积，说明 B_2 点的结构遭到进一步破坏。从 B_2 点和 B_1 点分别获得塑性粘度 $\eta_{塑(2)}$ 和 $\eta_{塑(1)}$。

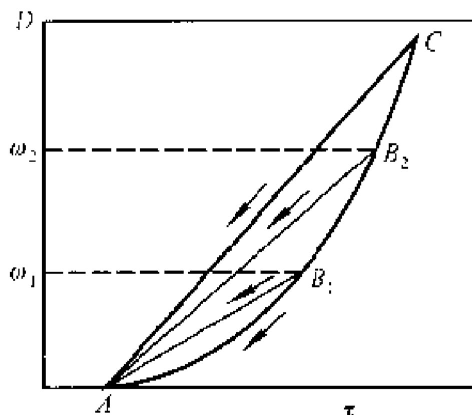


图 8-20　用转筒式粘度计测定流体的触变性所得的随切速率而变的流变曲线

B 和 M 两个系数分别在 20 世纪 40 年代提出，当时就存在不少缺点，但一直沿用至今。实验证明：只有具有触变性的塑性体系才具有上述性质，特别是月牙形的滞后环。而触变的假塑性体系和胀性体系的流变曲线的滞后环的图形十分复杂，很难以从图形上获得数据来表达触变性大小，所以触变性测定以及它的表示法都还需进一步研究。

目前对产生触变性的原因及其机理意见不一。Freundlich 认为触变现象是在恒温下凝胶和溶胶的相互转换过程，这种转换是由外切力所决定，并需要一定时间。这种对触变现象的解释得到普遍赞同。但对于其内在机构的看法有两种，一种是认为粒子上有电解质离子，因而有吸力和斥力，在静止的情况下在一定距离时，两力呈平衡状态，故出现凝胶。如果加以搅动，则平衡破坏，粒子可以自由活动，成溶胶状态。但这种说法对于非水介质是不适宜的，而且也无法说明为什么不对称性粒子特别易于表现出触变性。另一种观点认为触变性是静止时粒子之间能搭成架子，流动时必须将架子拆散，而拆散及搭成架子均需要有一定的时间，因此出现了触变性特征。这种说法能解释出针状和片状的分散相粒子的流动体系容易出现触变性的原因，可是也存在不足之处。例如，有些体系只要少量粒子(少于 1%)就可以表现出触变性。在超显微镜下根本看不出粒子和粒子之间接触。

还有一种负触变现象，它与通常的触变性相反，即在外切力作用下，

体系的粘度迅速上升，静置后又恢复原状。从滞后圈来看，它是顺时针的，而触变性体系是逆时针的。[12] 最初发现负触变性是在高分子溶液中，最典型的是 5% 聚异丁烯的萘溶液。具有负触变性的体系大多为高分子溶液，而且易与粘弹性相混淆。它是具有时间因素的切稠现象。

某些悬浮体，例如钠型蒙脱土、二氧化硅等[13] 悬浮体加入水解聚丙酰胺后，体系出现典型的负触变性，这是由于高分子化合物对固体微粒进行了“弱”吸附，屏蔽了高分子之间的相互吸引力．在剧烈振动时，悬浮粒子从高分子上脱附下来，高分子之间吸引力增大，所以粘度就上升，这称之为“屏蔽效应”。能屏蔽高分子之间吸引力不仅是固体微粒，有时一些高价阳离子也有此作用，例如在海藻酸钠溶液内加入适当钙离子也会出现负触变性[13]。在一定水油比范围内的微乳溶液也具有负触变性现象[14]，经相图分析均在液晶区内[15]。当静置时由于分子间相互吸引，使表面活性剂和助剂呈有序排列，形成液晶。剧烈振动下，液晶呈杂乱堆积，阻碍了液体的自由流动，粘度迅速上升。静止后表面活性剂又呈有序排列，液体的流动性增加了，所以粘度下降。这个现象可速冻到 -120 ℃时，用切片成模法在电镜下观察，充分展现这一过程[16]。侯万国等[17]用具有正电荷的 Mg－Al 型混合氢氧化物溶胶与钠型蒙脱土相混合的悬浮体观察到复杂的正负触变性相杂现象，被称为“复合触变性”（Complex Thixotropy）。

8.9　粘　弹　性[18]

1. 概述

在一物体上施加切力时，此物体就产生形变，形变与切力成正比，比例系数是一常数，并服从虎克定律。如果除去切力，贮存于物体内部的能量立即放出，物体也就立即恢复到原来形态，这种物体称为弹性体。对牛顿体来说，当切力消除后，不会恢复到原来形态。因为当切力施加于牛顿体上，虽然也产生形变，并与切力成正比，但这部分切力是作为克服内部摩擦阻力以热的形式放出，并没有贮存于体系内。严格地讲，真正理想的弹性体和牛顿体极少，如固体给以较大应力之后，仔细观察，会看到形变流动。反之，在快速外力作用下的流体也会显示出如固体那样的弹性，如

水的外力作用时间为 10^{-3}s、蓖麻油约为 10^{-6}s，大分子液体约为 10^{-4}～1s。在比这个时间更短的快速变化的外力作用下，由于分子的移动没有空隙而显示出弹性。但是有些物质(如高分子)在通常条件下，在显示粘性的同时，也具有弹性特征，我们称它为粘弹性体。

当外力作用于粘弹性体上，一部分能量消耗于内摩擦，以热的形式放出，体系进入另一新的平衡位置上。一部分作为弹性贮存，即体系各部分形变处于新的不平衡位置上。所以外力作用时，其形变过程不能立即完成，而是随时间逐渐发展，最后达到最大形变，这个过程叫蠕变(creep)。达到新的平衡状态所需时间叫做松弛时间，此过程叫松弛过程。在外力作用下，体系内会有应力产生，开始时应力很大，然后随时间应力逐渐松弛下来，这个过程叫应力松弛效应。

图 8－21 是某物体的形变与时间关系图。在 c 点前是施加外力时物体的蠕变曲线。到了 c 点以后，是外力撤消后的形变恢复曲线。由图中可见，这种外力和形变与时间的关系比较复杂，难以用数学关系式来简单表示。这里先把粘性和弹性分开分析，然后再综合起来研究。

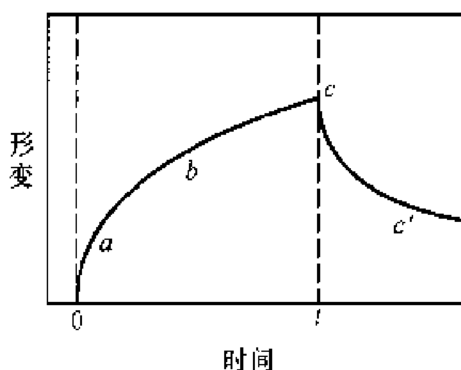


图 8－21　典型的粘弹性体的蠕变和复原曲线[18]

2. 粘弹性的力学模型

为了从理论上分析粘弹性质，以下讨论几种理想模型。

(1) 弹性形变体　用一理想弹簧来描述刚体的形变和力的关系。若在外力 F_1 的作用下，弹簧的位移是 x，它们之间的关系是

$$F_1 = Gx$$

$$x = F_1/G \tag{8-64}$$

式中，G 是弹性系数，单位是 $N \cdot m^{-1}$。外力去除后，物体可完全恢复原状。

(2) 粘性形变体　用一理想粘壶描述牛顿体的形变与力的关系。它

的形变是逐步进行的，与作用时间有关。当外力除去以后，无法恢复原状，它们之间的关系可表示如下：

$$F_2 = \eta \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

$$\mathrm{d}x = \frac{F_2}{\eta}\mathrm{d}t \tag{8-65}$$

（3）松弛形变体——Maxwell 模型 此模型是由理想弹簧和一个盛有牛顿液体的粘壶串联而成，如图 8－22。当加外力 F 向下拉时，弹簧很快地产生位移，而粘壶还来不及移动，这时体系处于应力紧张的不平衡状态。随着粘壶慢慢移动，弹簧应力逐步放松，应力完全消除，达到了平衡，完成了应力松弛的全部过程。

令 x_1 为弹簧位移，x_2 是粘壶的位移，则

$$F = F_1 = F_2$$

$$x = x_1 + x_2$$

$$\mathrm{d}x = \mathrm{d}x_1 + \mathrm{d}x_2$$

所以

$$\mathrm{d}x = \frac{1}{G}\mathrm{d}F + \frac{1}{\eta}F\mathrm{d}t$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{G}\left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}\right) + \frac{1}{\eta}F$$

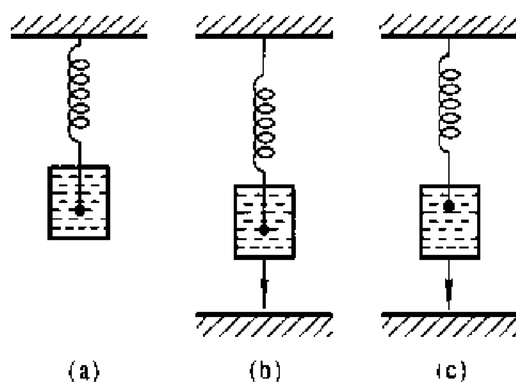


图 8－22 Maxwell 模型

在应力松弛过程中，总的位移不变，即形变恒定，$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = 0$

$$\frac{1}{G}\left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}\right) + \frac{1}{\eta}F = 0 \tag{8-66}$$

在 $t=0$ 时，$F = F_0$，F_0 为开始时所施加的力。又令 $\eta/G = T$，从式(8－66)得

$$F = F_0\exp(-t/T) \tag{8-67}$$

式(8－67)表示应力与时间的关系，如图 8－23，应力随时间的增加而减少，当 $t\to\infty$ 时，应力将完全消失。通常把 T 称为松弛时间，它由 η

和 G 所决定。因此，松弛过程是粘性和弹性存在结果。

Maxwell 模型可以描述应力松弛过程，不能描述蠕变过程。沥青块就是属于这一类，就是外力作用时，短时间为弹性体，长时间为粘性体。

图 8－23 应力松弛曲线

(4) 蠕变形变体——Kelvin 模型

它是弹簧和粘壶并联的模型，如图 8－24 所示，如果用力慢慢地拉，并维持一定时间，则形变逐渐进行，产生蠕变现象。此时

$$F = F_1 + F_2$$

而总的位移等于弹簧和粘壶的位移，即

$$x = x_1 = x_2$$

所以

$$F = Gx_1 + \eta \frac{dx_2}{dt}$$

$$F = Gx + \eta \frac{dx}{dt}$$

在长时间作用下 F 保持不变，当 $t = 0$ 时，$x = 0$、$F = F_0$，因此

$$x = \frac{F_0}{G}[1 - \exp(-t/T)] \tag{8-68}$$

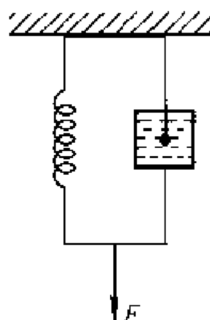


图 8－24 Kelvin 模型

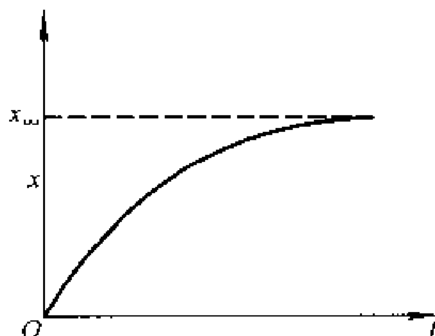


图 8－25 时间与形变的关系

式(8－68)表示形变随时间而变化的关系式，如图 8－25 所示，形变

最后趋于一个定值。拉伸橡胶条就属于这种情况。Kelvin 模型是描述蠕变过程,不说明应力松弛过程。

(5) Burger 模型　即四元模型,可以较完整地说明图 8－21 所示的蠕变曲线。它是没有交联的高分子形变与时间之间的关系,具有比较普遍的形变规律。现在要设计一个能代表这种形变的模型。假设这种形变由三部分组成。第一部分是理想的弹簧形变,它遵循虎克定律,对于高聚物是由高分子的键角和键长的变动所引起的形变。第二部分是一个理想粘壶,它产生的形变相当于高分子之间或链段之间的相互位移的结果。第三部分是 Kelvin 模型,相当于高分子链段的伸展和卷曲,表现出高度的粘弹性质。因此这个模型大致描述了高分子的形变过程。图 8－26 就是这个模型。可以用下列三式表示各个位移:

$$x_1=\frac{1}{G_1}F$$

$$x_2=\frac{F}{\eta}t$$

$$x_3=\frac{F}{G_2}[1-\exp(-t/T)]$$

总的位移由三项组成,即

$$x=\frac{1}{G_1}F+\frac{F}{\eta}t+\frac{1}{G_2}F[1-\exp(-t/T)] \tag{8-69}$$

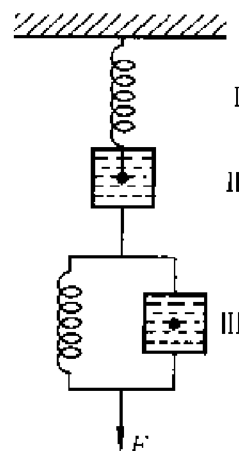


图 8－26　Burger 模型

这个模型可以用来说明图 8－26 的形变。在物体上瞬间施加外力,立即产生弹性形变,这相当于图 8－21 中的 oa 段变化,也相当于式(8－69)中的第一项,如果对物体所施加的力再维持一段时间,粘性形变和弹性形变继续发展,图中的 ab 线段就是表示式(8－69)的第三项形变。b 点之后是纯粘性形变,所以 bc 段是直线。到了 c 点体系的形变达到了最大,所以本体粘度可以通过 bc 段的斜率来计算。在时间 t 以后,将外力除去,弹性形变立即沿 cc'线向恢复原状方向发展。由于塑性形变不能完全复原,所以形变曲线不能恢复到零。

事实上实际的高聚物的粘弹性是不能用任何单一模型来描述,因为高分子含有多种不同尺寸的运动单元,而且相对分子质量有多分散性,因此,真实高聚物的松弛时间或延迟时间都不是单一值,而是一个很宽的分

布,称为松弛时间谱或延迟时间谱。为此应当用多个模型的串联或并联来描述。在实际应用时,确有各种模型来描述力与形变的关系。不过这些模式都要有实验根据,所以往往先有实验结果,然后再按实验数据来设计模型,进行理论上分析。

测定物体粘弹性的仪器和方法很多,尤其是对工业产品质量鉴定的仪器更是多种多样。然而这些仪器并不完美,因为所施加的力或测定的部位,并不均匀分布于全部样品,所以只能显示出物体的部分性质。测定流体的粘弹性的最理想仪器是旋转振动粘度计,此粘度计是用弹簧把圆筒吊住,使它在试料中旋转,测定此时的衰减率或周期,求出流体的粘度和弹性系数。

3. Weissenberg 效应[19]

Weissenberg 效应是粘弹性的另一重要特性。在 1947 年的一次国际流变学会议上,Weissenberg 作了一次表演,用一搅棒来搅动水或其他牛顿型液体,液体就跟着搅棒旋转。在靠近搅棒处液面下降,而在容器壁附近液面上升。上升和下降的高度决定于搅棒的旋转速率,如图 8－27(a)。如果搅棒在粘弹性液体内搅动,则液体会沿着棒向上爬,爬的高度决定于液体的粘弹性和棒的旋转速率。这种能克服地心引力和本身旋转离心力,而又与切力方向无关的现象,叫 Weissenberg 效应。对于这种现象可以解释如下:当搅棒在液体中作圆周运动时,使得液体也跟着作圆周切速运动。由于液体有弹性,正如拉紧的生橡皮条一样,拉得越紧,张力也越大。在流体中间其中心切速率最大,产生张力也最大,这就迫使液体向中心移动,因此液体就有了爬杆现象。只要我们仔细观察,在实验室里常常也可以看到 Weissenberg 现象。例如,用搅棒搅动如聚丙烯酰胺一类的高分子溶液,就有十分典型的爬杆现象发生。

8.10 降摩阻效应[20]

Toms 曾经做了如下实验:将甲基丙烯酸甲酯溶于氯苯,让此溶液通过一根管子,并测定流经管子的阻力。他发现在湍流时的流动阻力比原来纯氯苯溶剂的流动阻力小得多。能引起这种奇异现象所需要的高分子化合物的浓度并不高,通常只要有 0.25% 就可以使流动阻力下降到纯溶

剂的50%。高分子化合物溶液具有使粘度上升而在管式流动中的阻力下降现象，称之为“Toms效应”，或降摩阻效应，也称为降阻效应。

最初认为只有那些具有假塑性或塑性的高分子溶液才有降摩阻的效能，可是后来发现在一些牛顿体系内也有降摩阻现象，甚至有些凝胶、悬浮体内都有这种现象。所以降摩阻决非体系视粘度下降的结果，而是涉及到另一领域的现象。

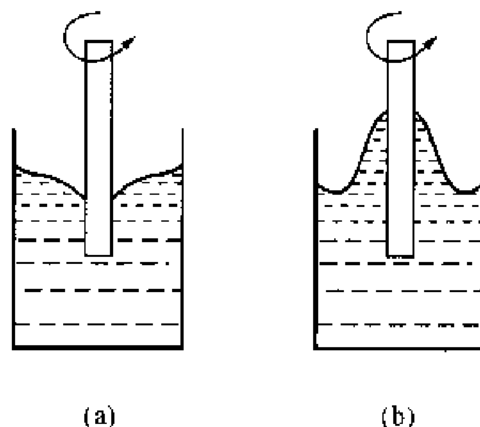


图8-27 Weissenberg效应
(a) 牛顿型液体；(b) 粘弹性液体

降摩阻效应有重要实际应用价值，例如要通过长距离管道输送原油时，如在管道里加入极少量的降摩阻剂，就可提高泵的输送效率。油田开发中所用压裂液必须要有降摩阻剂，才可以有效地压开油层。在军事上，喷火器、鱼雷的施放、以及快艇、潜艇的船体外壁上喷涂上一层降摩阻剂，在行进时可以使速度大大提高。

生物体内也常巧妙地利用降摩阻效应，如鱼类表面分泌粘液是为了行进中减少摩擦阻力，生物体内的气管分泌物，以及受精过程中也有降阻作用。近年来有人发现在血液中注入高分子降摩阻剂(葡聚糖)可以降低血压，有防止血管壁上沉积的效果。

降摩阻剂大致可分为三类：[21] (1) 高分子化合物类：这一类具有用量少，效率高的优点，一般用量由每公斤仅几毫克到1%，但是易于降解老化而失效；(2) 皂类：大多数是多元金属皂类，其浓度要高达3%～5%。它们的抗降解效果好，通常用于油溶性液体，例如二元铝皂就常用于油性溶剂，钠皂和钾皂可以用于水，为提高其效率还需要加些氯化铵这一类的盐；(3) 在一定尺寸范围内的固体悬浮体，如粘土、砂子等，这类降摩阻剂在钻井泥浆中起了十分重要的作用。

这三类降摩阻剂中用得最多的是高分子化合物类，比较有效的水溶性高分子降阻剂有胍胶(guar)、田菁粉、聚氧乙烯、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素钠盐等。油溶性的高分子降摩阻剂有聚异丁烯、聚甲基丙烯酸辛酯、聚丙烯、苯乙烯和乙烯共聚物等。

作为降摩阻剂的高分子化合物具有以下特点：

(1) 溶解高分子化合物的溶剂必须是良溶剂。

(2) 高分子溶液有比较高的弹性系数。

(3) 高分子具有很长的线型结构。

(4) 高分子的柔顺性能较好。

目前还没有很好的方法可以测定降摩阻效应的大小。通常是直接测定的，取一定长度的管子，在两端都装有压力计，用来测量两端的压力差，并由压力差计算出液体流经每单位长度时的压力降。若令 $\Delta p_{溶}$ 为溶液的每单位长度的压力降，$\Delta p_{纯}$ 为纯溶剂的每单位长度的压力降，则

$$降摩阻 = \frac{(\Delta p_{纯} - \Delta p_{溶})}{\Delta p_{纯}} \times 100\%$$

这种方法不仅比较粗糙，而且劳动量大、消耗样品多，在一般实验室内难于实践。

降摩阻效果的好坏，除决定于降摩阻剂本身的性能外，还与使用方法有关。例如，在低速流动下没有降摩阻效果，只有当流速超过某一数值以后才开始有明显降摩阻效果。影响降阻的主要因素有两个。

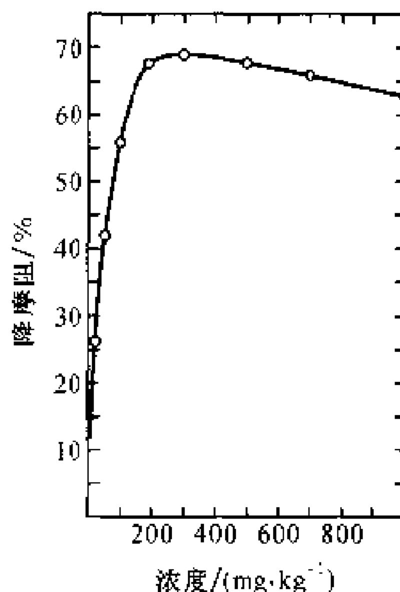


图 8－28　胍胶的水溶液降摩阻效应

(1) 降摩阻剂的浓度　每一种降摩阻剂都有一最佳降摩阻浓度，低于此浓度降摩阻效果较差，超过此浓度则降摩阻效果又有少许下降趋势。图 8－28 是胍胶对水的降摩阻效应，其最佳浓度是 250 $mg \cdot kg^{-1}$，此时降摩阻效果达 70%。

(2) 流体流动时的雷诺数　在雷诺数较小时，即流体处于层流状态是不会产生降摩阻效应的。只有当雷诺数超过某一值时，也即流体处于湍流状态下，才有降摩阻效应。这个数值在图 8－29 上[22]大约是 2000 左右。在图中还可以看到，管径细的要比管径粗的效果显著，但降摩阻效果增大到某一值后，降摩阻效果又略有减少的趋势。

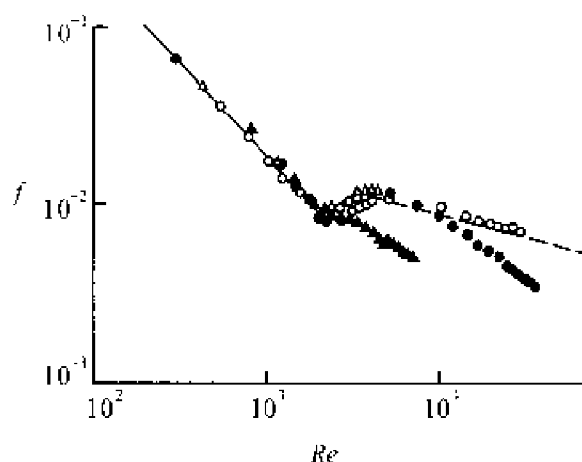


图 8－29　Toms 的实验：雷诺数与阻力系数关系图[20]

0.25%甲基丙烯酸甲酯的氯苯溶液

∘—溶剂在 0.202cm 半径的管中流动

•—溶液在 0.202cm 半径的管中流动

▲—溶液在 0.0645cm 半径的管中流动

△—溶剂在 0.0645cm 半径的管中流动

高分子降摩阻剂的缺点是会发生降解作用，就是在降摩阻过程中，经过一段时间以后，降摩阻效果会大幅度下降，流动停止后也不会再恢复到原有效能。产生降解的原因目前尚不十分清楚，但可以总结出以下几条经验规律：

(1) 降摩阻效率高的高分子化合物比较容易降解。

(2) 高分子相对分子质量的分布中，分子质量较高部分最易降解和最先降解。

(3) 有支链结构的大分子比线型结构大分子降解作用快。

(4) 高分子在良溶剂中降解少，在不良溶剂中降解多。

(5) 所有的高分子在降解过程中，开始降解速率快，以后分子量就不再变小，而接近于一个渐近值。

皂类降摩阻剂与上述相反，具有良好的抗降解能力，可以在比较长的时间内使用，即使降摩阻作用有所下降，只要将外力除去，仍能恢复原来的降摩阻效果。所以原油长途输送管线内用皂类来降摩阻是十分适宜的。

对于高分子化合物降摩阻的机理研究，显然是十分重要的。最初认为这是“切稀效应”的结果，事实上如聚氧乙烯类降摩阻效率很高的高分子化合物，它的稀溶液却是牛顿型液体，并不存在切稀效应。也有人认为

在管子内壁上吸附了一层高分子化合物，由于管壁和流体之间产生了一滑动面，从而获得降摩阻效果。事实上降摩阻效果与管壁材料无关，但与管壁的光滑程度有关，表面越粗糙降摩阻效果越差。达到一定雷诺数以后，无论是纯溶剂或者是高分子溶液，在粗糙管子内会失去降摩阻作用，因此用管壁对高分子的吸附来说明降摩阻现象也是说不通的。但是实验证明，在相同条件下，高分子溶液中湍流程度要比原溶剂中的湍流程度少三倍左右，所以有人认为这是由于线型分子的定向作用。在流动时，高分子有所伸长，在伸长时，能从湍流的漩涡中吸收能量，由于具有粘弹性，又以弹性切力波形式放出，因此减低了流动阻力。每一种高分子化合物都有一"临界浓度"，即从此浓度开始有降摩阻效果。高分子化合物之间也有降摩阻的"等当量浓度"。即在相同的降摩阻效果之下，它们之间的"相似浓度"。这种浓度都与高分子的长度有关，分子愈长，则临界浓度愈低，效果也愈好。

现在比较统一的观点认为：能量的消耗主要是由于产生了漩涡，而漩涡的产生是在边界上湍流和振动的结果，边界上的漩涡又能诱导产生新的漩涡。由于产生许多小漩涡就要吸收能量，这些能量最终以热的形式放出。如果加入高分子以后，由于分子的伸展会干扰和减弱漩涡的产生。这可以用图 8－30 的简单模型来说明。若一个大分子的一端正好躺在漩涡中心，在区域Ⅰ中是个微小的漩涡。它的自转流动方向如图 8－30 所示，在 A 点上用箭号表示，向下流动，在区域Ⅱ中，在 B 点上用箭号表示，向上流动。两个相反方向的作用，引起阻力增加。但是如果有高分子存在于 A 点和 B 点上，这两个相反作用的力能将分子拉长，贮存能量于分子之中，并能消除漩涡，从而得到降阻效果。

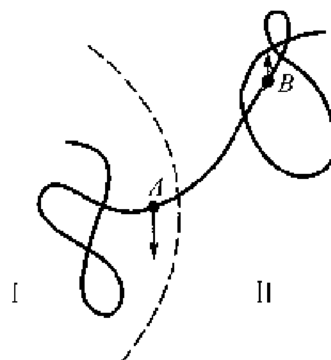


图 8－30　高分子消除漩涡的示意图

目前对降阻效应的各种解释也仅仅是推测而已[23]，还有不少问题仍然无法明确回答。例如，有人认为高分子的粘弹性是降摩阻的必要条件，可是有些高分子化合物有良好的粘弹性却无降摩阻效果，也有些高分子化合物粘弹性不强，但有良好的降摩阻能力。还有像大家公认的，线型结构高分子的伸展和形变是降摩阻的必要条件，那么如何说明不溶性纤维

及固体微粒也能产生降摩阻呢？又例如为什么高分子浓度超过某数值时，降摩阻效果反而下降呢？这些十分重要而又很基本的问题，还有待进一步探索。

参考文献

1. Eirich F R (Editor).Rheology vol.4.Theory and Application.Academic Press,1967

2. Einstein A.Investigations on the Theory of Brownian Movement.Dover,1956

3. Vand V.J.Phys.Chem.1948,52,300

4. Simha R.J.Phys.Chem.1940,44,25

5. Simha R.J.Chem.Phys 1945,13,188

6. Lauffer M A.J.Am.Chem.Soc.,1944,66,1188

7. Eirich F R(Editor).Rhology vol.3.Theory and Application.Academic Press,1960,21

8. Voet A.J.Phys.Chem.1957,61,301

9. Graston L C.J.Applied Phys.1949,20,164

10. 川田裕郎．粘度(1978)．陈惠钊译．北京：计量出版社，1981

11. Green H,Weltmann R R.Ind.Eng.Chem.(Anal.Edit),1946,18,167

12. Quadrat O.Adv.in Colloid and Interface Sci.,1985,24,45；陈宗淇，石林等．化学通报．1991,2,31

13. 陈宗淇，于网林等．化学学报．1990,48,666；辛寅昌等．1989,47,152；陈娟等，1991,49,462

14. 陈宗淇，王世权，伍世英等．化学学报．1993,51,729,736

15. 滕弘霓，黄斌等．高校化学学报．1999,5,772

16. 薛美玲．微乳液的微观结构研究．1996，青岛化工学院硕士生论文

17. 侯万国，孙德军等．Colloid Polym.Sci.,1998,276,247

18. Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers.Wiley,1961

19. Weissenberg K.Nature,1947,159,310

20. Hoyt J W. J.of Basic Eng.(Trans.A.S.M.E.),1972,10,258

21. 中川．日本流变学会志．1979,7,139

22. Lumley L.J.Polym.Sci.,Macromol.Rev.1973,7,263

23. 陈宗淇，袁云龙．化学通报．1983,9,38

第九章　高分子溶液

高分子溶液的溶质分子大小通常在胶体分散体系的范围内，所以早期曾被认为是典型的胶体。例如，天然的蛋白质溶液和明胶溶液等，都具有扩散缓慢、不能穿过半透膜等溶胶的基本物理化学性能。因此早期把高分子溶液称为亲液溶胶。随着胶体化学的发展，发现高分子溶液与溶胶存在着本质上的差别，高分子溶液与溶胶的主要相同之处有：

(1) 高分子溶液与溶胶的粒子大小均在 1nm～1μm 之间；

(2) 扩散速率都比较缓慢；

(3) 均不能透过半透膜。

而不同之处有：

(1) 高分子化合物能自动溶解在溶剂中，而溶胶粒子不会自动分散在分散介质中；

(2) 高分子溶液属于热力学稳定体系，而溶胶是热力学不稳定体系；

(3) 高分子溶液是均相体系，没有明确界面，Tyndall 效应弱。而溶胶是多相体系，体系内存在大量界面，Tyndall 效应强；

(4) 高分子溶液的粘度要比溶胶大得多。

高分子溶液的溶质是大分子，但许多性质也不同于低分子溶液，所以低分子溶液的热力学结论也不能直接用于高分子溶液。

本章主要介绍高分子溶液特有的一些物理化学性质[1]。

9.1　高分子化合物的相对分子质量和相对分子质量分布

低分子化合物是以单个分子存在，而高分子化合物是由许多结构单元联结而成。例如，天然橡胶(聚异戊二烯)的分子是由几千个—C_5H_8 单元联结而成，其分子式可写成$\{C_5H_8\}_p$。这种小单元称为链节，p 叫作聚合度，其数值一般在几百以上，所以，高分子的首尾结构与链节的差别可以忽略不计，若链节的相对分子质量是 M_0，则高分子的相对分子质量应为

$$M = p \cdot M_0 \tag{9-1}$$

最简单的聚乙烯结构单元只有一个$\{CH_2\}$，而蛋白质分子中的小单元也有十几种氨基酸，结构就复杂得多，所以只有像聚乙烯一类的化合物，M_0 可以是结构单元的质量。

要符合式(9-1)就要求所有分子都必须具有相同的聚合度 p。可是人工合成的高分子，在聚合或加成过程中，不可能控制到每个分子都具有相同的聚合度，即使是天然蛋白质，除了个别几种外，大多数蛋白质分子也是不均匀的。因而绝大多数高分子化合物是不同聚合度的同系物的混合物。所以，每种高分子化合物都具有一定的相对分子质量分布，其分布情况取决于它的合成条件。因此一个高分子化合物的聚合度用相对分子质量分布表示比较确切。但是准确测定高分子的相对分子质量分布要做十分复杂的工作，因此，常采用高分子的平均相对分子质量来反映高分子的某些特性，可是平均相对分子质量随所用测定方法不同，所得到的平均值涵义也有所差异。

若一个高分子化合物试样的质量为 W(g)，其中有 n_1(mol)单体，相对分子质量是 M_1；二聚体的物质的量是 n_2，相对分子质量是 M_2，聚合度为 i 的高分子有 n_i(mol)，其相对分子质量为 M_i，它的摩尔分数 $N_i = n_i / \sum n_i$，质量分数为 $W_i = w_i / \sum w_i$，那么平均相对分子质量有以下几种常用的表示方法。

(1) 数均分子质量

$$\bar{M}_n = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i} = \Sigma N_i M_i$$

(2) 重均分子质量

$$\bar{M}_w = \frac{\Sigma w_i M_i}{\Sigma w_i} = \Sigma W_i M_i = \frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i}$$

具有一定比例的同系物样品所得数均分子质量和重均分子质量可以完全不同。例如有两种相对分子质量分别为 1 000 和 100 000 的样品，若两种样品的分子数相同，那么经计算得：$\bar{M}_n = 50\ 500$，$\bar{M}_w = 99\ 020$，$\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 2$ 如果这两种分子质量化合物的质量相同，则 $\bar{M}_w = 50\ 500$，$\bar{M}_n$ 仅为 1 980，这时 $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 25$。对于完全均匀的单分散体系 $\bar{M}_w = \bar{M}_n$。$\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 的比值愈大，说明两种相对分子质量的差别愈悬殊，所以，可

以用 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的比值来估计高分子化合物的相对分子质量分布情况。

(3) 粘均分子质量

这是用粘度法测得的相对分子质量。

$$\overline{M}_\eta=\left[\frac{\sum n_iM_i^{\alpha+1}}{\sum n_iM_i}\right]^{1/\alpha}=\left[\sum W_iM_i^{\alpha}\right]^{1/\alpha}$$

当 $\alpha=1$ 时：$\overline{M}_\eta=\overline{M}_w$。通常 $0<\alpha<1$，那么 $\overline{M}_n<\overline{M}_\eta<\overline{M}_w$。

(4) z 均分子质量和 z+1 均分子质量

$$\overline{M}_z=\frac{\sum(w_iM_i)M_i}{\sum w_iM_i}=\frac{\sum n_iM_i^3}{\sum n_iM_i^2}\qquad \overline{M}_{z+1}=\frac{\sum n_iM_i^4}{\sum n_iM_i^3}$$

若样品是均匀的单聚物，则仍然符合：$M_n=\overline{M}_w=M_z=\overline{M}_{z+1}$。如果是多聚体的同系物，则 $\overline{M}_n<\overline{M}_w<\overline{M}_z<M_{z+1}$，分子大小愈不均匀，这四种表示方法的差别也愈大。

测定高分子化合物的相对分子质量是利用高分子溶液的某些性质与相对分子质量之间的数学关系而得到的。例如：利用高分子溶液的渗透压、冰点下降等的依数性质，所测得的是数均分子质量；利用与溶液中分子质量有关的一些性质，所得到的是重均分子质量。表 9－1 列出了几种常见的测定相对分子质量的方法。

表 9－1　高分子化合物的相对分子质量测定

测定方法	适用相对分子质量范围	相对分子质量统计意义
端基分析	$<3\times10^4$	$\overline{M}_n$
沸点上升和冰点下降	$<3\times10^4$	$\overline{M}_n$
渗透压	$10^4\sim10^6$	$\overline{M}_n$
光散射	$10^4\sim10^7$	$\overline{M}_w$
超离心沉降及扩散	$10^4\sim10^7$	$\overline{M}_w$ 或 M_z
粘度法		M_η

除端基分析外，这些方法都是根据高分子稀溶液性质确定的。因为，这样可以接近于理想溶液条件，便于计算。粘度法适用的相对分子质量范围广，方法简便，但是不能直接测定相对分子质量，需用其他测定相对分子质量的方法来校正粘度与相对分子质量之间的关系式。

测定相对分子质量分布曲线首先要对高分子化合物进行相对分子质量分级，最常用的是溶解度方法。它是根据化学性质与结构相似的物质

可以互相混溶，温度愈低溶剂所能溶解的溶质愈少，相对分子质量愈大溶解度愈小等原理进行的。按照这些原理进行分级的有下列几种方法。

(1) 在高分子溶液中逐步加入对高分子化合物不溶的非溶剂，使已溶的高分子按相对分子质量大小依次沉淀下来。

(2) 将高分子化合物溶于溶剂与非溶剂的混合液中，逐步蒸馏除去其中的溶剂部分，使所溶的高分子按相对分子质量大小依次沉淀。

(3) 将高分子溶液逐步冷却，已溶解的高分子化合物按相对分子质量大小先后沉淀下来。

(4) 将高分子化合物在一定量的溶剂中进行分级溶解。

按照上述任一个方法都可以得到不同相对分子质量的各个级分，但是每个级分仍有一定范围的相对分子质量分布。如果要缩小分布范围可将所得的各级分再进一步分级，测定所得的各级分溶液的物理性质，得到相应的相对分子质量数据。

高分子相对分子质量分布常用累积质量分布曲线、微分质量分布曲线或微分数量分布曲线来表示，各级分的高分子含量可将溶剂除去后，直接称量。表 9－2 是聚苯乙烯溶液的各级分的质量分数的实验数据，用此数据作图示于图 9－1，此曲线称为积分分布曲线。如 A 点表示相对分子质量在 75 000 以下的高分子试样质量分数，从曲线可以求得各点的斜率，用斜率与相应相对分子质量作图，可以得到微分质量分布曲线。纵坐标为各级分质量分数的变化值 ΔW 除以相应的相对分子质量变化值，用相对分子质量作横坐标，绘得图 9－2，在曲线下 M 与 M＋dM 之间面积表示此高分子体系中，在此范围内的相对分子质量的质量分数。

表 9－2　聚乙烯样品的相对分子质量分布

级分	质量分数	相对分子质量/10^4	级分	质量分数	相对分子质量/10^4
1	0.2	2.5～3.5	8	10.4	9.5～10.5
2	1.7	3.5～4.5	9	6.0	10.5～11.5
3	3.6	4.5～5.5	10	3.3	11.5～12.5
4	8.4	5.5～6.5	11	1.7	12.5～13.5
5	20	6.5～7.5	12	0.5	13.5～14.5
6	23.8	7.5～8.5	13	0.2	14.5～15.5
7	20.2	8.5～9.5			

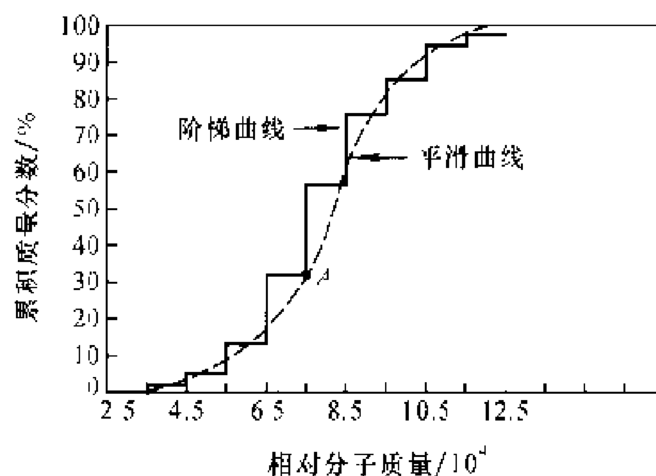


图 9 1　某聚苯乙烯试样累积质量分布曲线

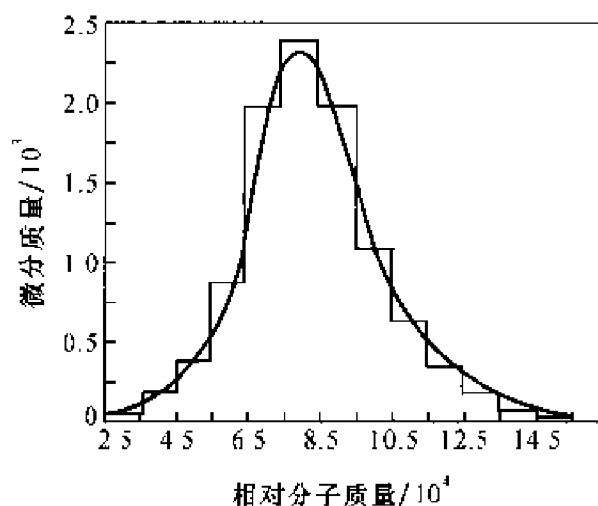


图 9 2　微分质量分布曲线

用分布曲线所表示的高分子相对分子质量分布,对高分子的分散程度给出了宏观描述。大体说明了相对分子质量分布范围的宽度,但这种分布曲线是否真实反映了相对分子质量的分布情况,目前还很难定论。

自 1964 年以来,应用凝胶透过色谱法比较快速地测定高分子化合物的相对分子质量分布。此法是在一个柱内装入严格控制的具有一定孔径的多孔性凝胶,先用溶剂充满柱内,再将高分子溶液从柱顶注入,然后用溶剂不断淋洗,当溶液流过凝胶柱后,可将大小不同的分子分开,最大的分子先淋洗出,最小的最后流出。用流出体积数和浓度作图就得到分布曲线。如果柱子用已知相对分子质量的试样校正,流出体积就可以直接代表相对分子质量。

9.2　在溶液中的高分子形态

高分子溶液的性质不仅与相对分子质量有关，而且与分子的形态密切相关。无论是天然的还是人工合成的高分子多数是长链形；有些高分子在主链上带有支链，支链的发展可得到网形结构。网形结构的高分子不易溶解，不能形成高分子溶液，所以这里只讨论链形的高分子溶液。

(1) 分子链的柔性与刚性　若将相对分子质量为 1×10^5 的链形聚乙烯拉直，所得到的将是一根粗细为 0.5nm，长度为 900nm 的细丝。除去外力后，就会自动卷曲成线团形。事实上高分子都是卷曲的，如图 9-3(a)所示。分子链柔性越好，卷曲越厉害，越容易成无规线团；分子链刚性越好，越不容易卷曲，极端情况就成为棒形，如图 9-3(b)。多核苷酸和螺旋状多肽都是简单的螺旋状结构，溶液的物理性质是由棒的长度和半径所决定的。

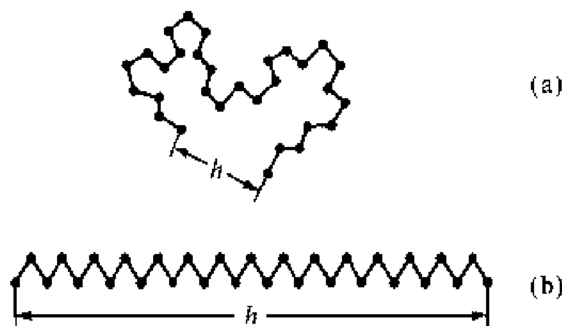


图 9-3　大分子形态和末端距

柔性高分子链的 C—C 链可以绕着固定键角(109°28′)不断地内旋转，据计算乙烷分子在 27 ℃时每秒钟变化达 $10^{11}\sim10^{12}$次，因此含有千百个键的大分子长链，可以有许多不同形态，这些形态每时每刻都在变化，各种构象的机遇是不等的。大分子成直线构象的概率最小，呈卷曲构象的概率最大，最概然的线团形为无规线团。

(2) 影响柔顺性的因素　影响因素既有内因也有外因。凡是主链结构、取代基等均属内因。外因是指环境的影响，如温度、溶剂以及添加剂等。

一般说来，只有碳氢的链柔性较好，原子间的作用力较小，不阻碍C—C键的内旋转。若高分子链上存在极性的取代基，如—Cl、—OH、—CN、—COOH等，彼此间作用力比较强，C—C键的内旋转受到阻碍，分子链就显出较强的刚性。如果取代基相距比较远，不发生相互作用，那么分子链仍然是比较柔顺的；如果分子之间的侧链相互作用强烈，如氢键，大分子会缠绕成紧密的球形构象，如球蛋白就是一个典型，还有一些并不完全是球形，而是长圆形或扁圆形的椭圆形球体。

除了链的自身柔顺性外，高分子形态还受到溶剂的支配，这实质上是反映了溶剂化的能力。若溶剂和高分子间的作用力强，超过链节间的内聚力，就能使高分子线团舒展松解，这样的溶剂称为良溶剂；如果溶剂和高分子之间的吸引力不大，分子的内聚力较强，则高分子线团紧缩，这种溶剂称为不良溶剂。

对于聚电解质，即高分子电解质，如蛋白质、部分水解聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠等，其分子形态还与介质的pH、外加盐类等因素有关。如明胶在等电点处分子比较卷曲，而在等电点两侧的酸性和碱性介质中，明胶分子比较舒展。

(3) 链段　链段就是在主链上能独立运动的小单元。从运动的角度看，高分子长链本身就是一个独立的运动单元，而长链内又有许多独立运动小单元，即链段。高分子的这种运动双重性是小分子所没有的，在高分子主链上任何一个单键的内旋转必然影响到前后链节，而位置较远的链节影响要小得多，甚至没有影响。链段的长度表征高分子链的柔顺性。链段愈短，则在一定长度的链上其独立运动的单元也愈多，高分子必然能很好地卷曲，因此就显得很柔顺；反之，链段愈长，主链上能独立运动的单元少，分子的刚性就愈大。可以设想，若链段和链节一样长，这时分子链的柔顺性达到最理想状态；如果链段与整个高分子链一样长，则分子链呈现刚性，并达到极限，如图9-3(b)所示。一般高分子链介于上述两者之间，具有几个或几十个链段，每个链段含有几十个到几百个链节。

9.3　溶液中高分子的大小和链节的分布

合成的或天然的高分子多数是线型的，链节的柔顺性处在聚结线团与完全疏松伸展的线团之间。为描述分子的形态，这里假定每个大分子

的相对分子质量均相等、结构线型、链的长度和结构均相同。在图 9-3 中,每条直线代表链长,每个点代表链节的结构单元的质量。若假定每个分子共有 z 个结构单元,且每个结构单元都是相同的,以 z 代表键数,那么,只有像聚乙烯一类的简单结构的高分子,才可能 $z=p$,而不包括聚苯乙烯类的结构单元多样的高分子化合物。通常是用平均末端距和平均回转半径的数值来定量说明大分子的形态。

1. 平均末端距 h_{av}[2]

平均末端距是指伸展在空间的、高分子链两端之间的均方根距,若 h 为无规线团的两个末端之间的直线距离,如图 9-3。在溶液中的高分子有出现各种构形的可能性,所以 h 不是一个定值,并具有方向性,需用矢量 $\vec{h}$ 来代表。但是它在任何点上任意方向的概率相等,所以 $\vec{h}$ 的平均值为零。在数学上用均方末端距 h_{av} 来表示链的两端统计平均距离:

$$h_{av}=(h^2)^{1/2} \tag{9-2a}$$

因

$$h^2=\vec{h}\cdot\vec{h} \tag{9-2b}$$

故

$$h_{av}=(h^2)^{1/2}=(\vec{h}\cdot\vec{h})^{1/2} \tag{9-2}$$

如果分子键可以任意取向,并能自由旋转,则称这种链为自由取向链,其均方末端距为

$$\bar{h}=z\cdot l^2 \tag{9-3a}$$

式中,l 是键长,因为式(9-3a)的 h 分布是高斯分布,所以这种模型的链又称为高斯链,当链完全伸展时的长度为

$$L=h=zl \tag{9-3b}$$

高分子大多由碳氢链组成,饱和碳氢链的 $l=0.154$ nm,$\theta=180°-109°28'=70°32'$。两个相邻碳键夹角是 109°28',相邻碳原子之间的距离可用矢量 $\vec{l}_i$ 来表示,共有 z 个矢量,故

$$h_{av}^2=\vec{h}\cdot\vec{h}=\Big(\sum_i \vec{l}_i\Big)\Big(\sum_j \vec{l}_j\Big)=\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}(\vec{l}_i\cdot\vec{l}_j) \tag{9-4}$$

在溶剂中,高分子键的活动是自由的,但它的伸展和转动受到键长和键角的限制。若取分子中三个相互联结的链节来研究,如图 9-4。l_i 和 l_{i+1} 二段可看作是在"一个平面"上,因为"3"点由于键的旋转的各个位置

对"1"而言都是相同的，即距离不变。现分析式(9－4)中各项矢量的乘积。

若 $i=j$ 的各项矢量共有 z 对，因为 $\vec{l}_i\cdot\vec{l}_j=l^2$，所以在式(9－4)中共有 $z\cdot l^2$ 项。对于任意一对相邻的矢量：$\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+1}=l^2\cos\theta$，对 i 来说，i 从1到 $z-1$ 个，相应的 j 是从2到 z 个。如果 j 从1到 $z-1$ 个，而相应的 i 也从2到 z 个，所以共有 $2(z-1)$ 对。

若 $\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+2}$ 项的矢量乘积，$\vec{l}_{i+2}$ 可分为两项：平行于 $\vec{l}_{i+1}$ 的 $\vec{l}_a$ 和垂直于 $\vec{l}_{i+1}$ 的 $\vec{l}_b$，见图9－4，故

$$\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+2}=\vec{l}_i\cdot\vec{l}_a+\vec{l}_i\cdot\vec{l}_b$$

$\vec{l}_b$ 的端点4作 c 方向的圆周运动，在圆周上任何一点的概率都是相同的，故 $\vec{l}_b=0$。$\vec{l}_a$ 在 $\vec{l}_{i+1}$ 上的投影为 $l\cos\theta$，因此 $\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+2}=l^2\cos^2\theta$。在式(9－4)中，$i$ 从1到 $(z-2)$ 项，j 是从3到 z 项，故共有 $2(z-2)$ 对。

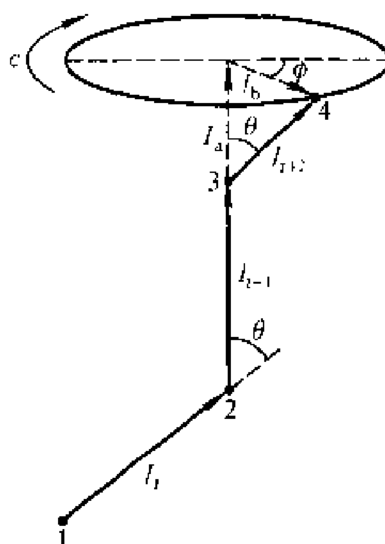


图9－4　碳氢链的三个连续键

$\vec{l}_{i+3}$ 也可以分解为平行于 $\vec{l}_{i+2}$ 的 $\vec{l}_a$ 和垂直于 $\vec{l}_{i+2}$ 的 $\vec{l}_b$，后者的平均值为零。因此 $\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+3}=l^2\cos^3\theta$。在式(9－4)中：$\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+3}$ 共有 $2(z-3)$ 项。依次类推，故式(9－4)可写成：

$$\begin{aligned}h_{av}^2&=zl^2+2(z-1)\cos\theta l^2+2(z-2)\cos^2\theta l^2+\cdots+\\&\quad 2(z-k)\cos^k\theta l^2+\cdots+2\cos^{z-1}\theta l^2\\&=l^2[z+2(z-1)\cos\theta+2(z-2)\cos^2\theta+\cdots+\\&\quad 2(z-k)\cos^k\theta+\cdots+2\cos^{z-1}\theta]\end{aligned}$$

因为 $z\gg\cos\theta$，上式可简化为

$$h_{av}^2=zl^2[1+2\cos\theta+2\cos^2\theta+2\cos^3\theta+\cdots]$$

已知 $\theta=70°32'$，$\cos\theta=0.333$，$\cos\theta<1$，故

$$h_{av}^2 = zl^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \qquad (9-5)$$

如为碳链结构，将 $\cos\theta = 0.333$ 代人，得

$$h^2 = 2zl^2 \qquad (9-6)$$

上述结果是假定分子键能自由转动，不受任何限制。事实上高分子链的内旋转情况要复杂得多，在很简单情况下也会有某些条件的限制。现用 b 表示链的刚性因素，代表自由转动链节的限制条件，那么真实链的均方末端距为

$$h_{av}^2 = zl^2\left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\right)b^2 \qquad (9-7)$$

虽然式(9－7)是个经验公式，但是现代试验已能精确地测量 h^2，因此 b^2 也是可以得到的。通常 $b>1$，与分子链的结构有关。烯烃类聚合物的 b 为 1.5～1.27，聚丙烯为 1.68，聚苯乙烯为 2.43。

高分子的平均末端距应当包括两项物理因子，高分子的链节数 z 以及与高分子性质有关的特性常数：如键长、键角和旋转限制度等。因此，式(9－7)对长链线型高分子可写成：

$$h_{av}^2 = \beta^2 \cdot z \qquad (9-8)$$

式中，β^2 称为高分子特性常数，与溶剂性质无关，仅代表高分子链的相对构象，但是与温度有关，因为分子的内旋自由度依赖于温度。

按习惯使用 z 很不方便，若为简单结构高分子化合物，则 $M = zM_0$，M_0 为结构单元之质量，M 是高分子的相对分子质量，则式(9－8)可写成：

$$h_{av}^2 = \beta^2 \frac{M}{M_0} \qquad (9-9)$$

M_0 并非一定是高分子单体相对分子质量，与所采用的单元结构有关，即依赖于 z 的选择。如聚苯乙烯，它的单体相对分子质量为 104，由于碳链上有两个 C—C 键，按理想结构单元 $M_0 = 52$。z 是单体数的两倍，而 M_0 正好是单体相对分子质量的一半。

以上讨论的是理想情况，溶剂与分子链节之间、链节与链节之间以及大分子之间的作用力均不予考虑，每个链节类似于理想气体的分子。事

实上高分子溶液与理想溶液相差甚远，一般用浓度接近于零的方法来得到所谓"理想溶液"状态。然而，在浓度很稀时，只能减少溶质分子之间的吸引力，而无法消除这两个重要的非理想因素，即(1)链节之间的相互吸引力；(2)高分子溶质占有体积。虽然每个结构单元都作为几何质点处理，但大分子总是会占有一定体积。所以不能用低分子的理想溶液的概念来处理大分子溶液。

经实验发现，当温度升高时，高分子的溶剂化程度和链节的运动都会随温度升高而增加。而高分子链节之间的吸引力随着温度升高而减弱，如果把占有体积看作分子之间的相互排斥力，那么对于某种体系在某一温度下，必然使两个效应正好相互对消，即吸引力等于排斥力。这时高分子溶液表现出理想性行为，此温度称为 θ 温度。除了温度之外，其他条件(如溶剂性能等)也能使高分子溶液具有理想性质，这些条件称为 θ 条件。所以高分子溶液的理想条件是：链节间的相互吸引所引起的偏差恰好与所占有体积的偏差相互抵消的结果。θ 条件简化了高分子溶液的处理，为研究高分子溶液找到了一条方便的途径。

假设理想溶液的均方末端距为 h_0^2，而实际溶液为 h^2，那么可引入一经验常数 α，令

$$h_{av}^2=\alpha^2 h_0^2=\alpha^2\beta^2 z=\alpha^2\beta^2\frac{M}{M_0} \qquad (9-10)$$

由式(9－10)可知，$\alpha=1$ 是理想溶液。若 $\alpha>1$，大分子在溶液中完全伸展，溶剂分子与高分子链节之间吸引力大于链节本身引力，称之为良溶剂。在不良溶剂中分子链节之间的吸引力占优势，分子呈紧密线团，此时 $\alpha<1$，这种溶液是不稳定的，容易分成两相。

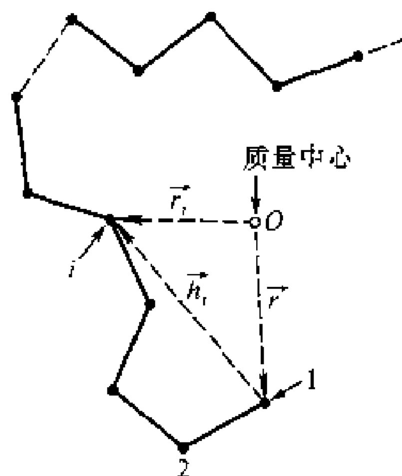


图 9－5　用矢量表示回转半径与末端距关系

2. 平均回转半径 R_G[3]

如图 9－5 指出，假定一个柔顺的线型高分子总的结构单元质量重心在 O 点，假定每个结构单元质量相同，用黑点代表其质量。$\vec{r_i}$ 代表从质量中

心 O 到 i 质点的矢量，$\vec{r}_1$ 代表重心到第一个质点的矢量，而 $\vec{h}_i$ 代表从第一个点到 i 个点的矢量，因此

$$\vec{r}_i = \vec{r}_1 + \vec{h}_i \tag{9-11}$$

由重心定义知：$\sum_i m_i \vec{r}_i = 0$，其中 m_i 代表各结构单元质量，因为所有质点质量相同，所以 $\sum_i \vec{r}_i = 0$，若共有 z 个单元，则

$$\sum_i \vec{r}_i = z\vec{r}_1 + \sum_i \vec{h}_i = 0$$

$$\vec{r}_1 = -\frac{1}{z}\sum_i \vec{h}_i \tag{9-12a}$$

按回转半径定义：

$$R^2 = \sum_i m_i \vec{r}_i^2 \Big/ \sum_i m_i$$

因为各个质点的质量相同，故

$$R^2 = \sum_i \vec{r}_i^2 / z \tag{9-12b}$$

将式(9－11)代入式(9－12b)得

$$R^2 = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z}(\vec{r}_1 + \vec{h}_i)(\vec{r}_1 + \vec{h}_i) = r_1^2 + \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z} h_i^2 + \frac{2}{z}\vec{r}_1\left(\sum_{i=1}^{z}\vec{h}_i\right) \tag{9-12c}$$

按式(9－12a)得

$$\vec{r}_1^2 = \frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\vec{h}_i \cdot \vec{h}_j$$

$$\left(\frac{2}{z}\right)(\vec{r}_1 \cdot \Sigma\vec{h}_i) = -\left(\frac{2}{z^2}\right)\left(\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\vec{h}_i \cdot \vec{h}_j\right)$$

所以式(9－12c)改写为

$$R^2 = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z} h_i^2 - \frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\vec{h}_i \cdot \vec{h}_j \tag{9-13}$$

因为 h_{ij} 表示质点 i 和 j 之间的距离，$\vec{h}_i$ 和 $\vec{h}_j$ 的长度 h_i 和 h_j，故

$$h_{ij}^2 = h_i^2 + h_j^2 - 2\vec{h}_i \cdot \vec{h}_j$$

代入式(9-13)得

$$R^2=\frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z}h_i^2-\frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}(h_i^2+h_j^2-h_{ij}^2) \tag{9-13a}$$

因为

$$\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}h_i^2=\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}h_j^2=z\sum_{i=1}^{z}h_i^2$$

故

$$R^2=\frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}{h_{ij}}^2 \tag{9-13b}$$

各种构型的平均回转半径 R_G 应为

$$R_G^2=\overline{R}^2=\frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\overline{h_{ij}^2} \tag{9-14}$$

式中，$\overline{h_{ij}^2}$的物理意义是 i 到 j 个点均方距，若共有 $|j-i|$ 个键，在理想条件下

$$\overline{h_{ij}^2}=\beta^2|j-i| \tag{9-15}$$

如果一个高分子共有 z 个键，由式(9-8)可得平均末端距为

$$\bar{h}^2=\beta^2 z \qquad\qquad h_{ij}^2=|j-i|\frac{\bar{h}^2}{z}$$

由式(9-14)得

$$R_G^2=\frac{\bar{h}^2}{6} \tag{9-16a}$$

$$R_G^2=\bar{R}^2=\bar{h}^2/6=\alpha^2\beta^2 z/6=\alpha^2\beta^2 M/6M_0 \tag{9-16b}$$

从上式看来平均回转半径与溶剂性质和相对分子质量大小都有关。回转半径是表征高分子在溶液中形态的基本数据，可以通过光散射等方法测得。

3. 链节分布

链节分布就是描述大分子的各种构型的概率分布，即大分子的末端距为 h 和$(h+\mathrm{d}h)$之间链节出现概率 $W(h)\mathrm{d}h$。这里假设高分子链节

之间、链节与溶剂之间的相互作用都不予考虑，键的旋转是自由的，不受任何约束。

要求得键的分布概率，先将高分子链的一端作为坐标零点，求距离在 h 和 $h+\mathrm{d}h$ 之间高分子末端距出现概率 $W(h)\mathrm{d}h$，如图 9－6 所示。若高分子链节数是 z，每一节长度相等。因为链节在空间是任意分布，首先考虑在 x 轴上各链节的投影，如果在正方向上链节投影数是 z_+，负方向上链节投影数是 z_-，那么

$$z = z_+ + z_- \qquad (9-17a)$$

因为链节数 z 是很大的，经过大量排列统计，z_+ 和 z_- 都接近于 $z/2$。如指定某链节数 z_+（也相应有 z_-），它出现的概率是 $W(z_-)$，那么所有链节出现的总概率是 $\Sigma W(z_+)$ 它趋近于 1/2。因此，可以指定 z_- 和 z_- 都趋近 $z/2$，则

$$z_+ = \frac{z}{2} + m \qquad z_- = \frac{z}{2} - m \qquad (9-17b)$$

这里 $m \ll z/2$。现在要考虑 z_- 的最概然 $W(z_-)$，它的排列数是 $z!/(z_+!z_-!)$，全部链节的排列数是 2^z，故

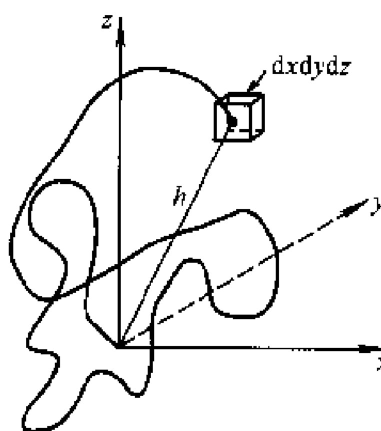


图 9－6　高分子的一端取在坐标零点的空间构形以及在 dxdydz 小体积元内的概率

$$W(z_+) = z!/2^z \cdot z_+!z_-! \qquad (9-17b)$$

因为 z_+ 和 z_- 均很大，所以可用 stirling 公式：

$$\ln x! = \frac{1}{2}(\ln 2\pi) + \left(x + \frac{1}{2}\right)\ln x - x$$

将式(9－17b)的两边取对数得

$$\ln W(z_+) = \left(z + \frac{1}{2}\right)\ln z - \left(z_+ + \frac{1}{2}\right)\ln z_+ - \left(z_- + \frac{1}{2}\right)\ln z_- - z\ln 2 - \frac{1}{2}\ln 2\pi \qquad (9-18a)$$

用式(9－17b)中 m 和 z_+ 之间的关系，$W(z_+)=W(m)$，可得

$$\ln W(m)=\left(z+\frac{1}{2}\right)\ln z-\left(\frac{z}{2}+\frac{1}{2}+m\right)\ln\left(\frac{z}{2}\right)\left(1+\frac{2m}{z}\right)-\left(\frac{z}{2}+\frac{1}{2}-m\right)\ln\left(\frac{z}{2}\right)\left(1-\frac{2m}{z}\right)-z\ln 2-\frac{1}{2}\ln 2\pi \quad (9-18b)$$

因为 $2m/z\ll 1$，将对数用级数展开，取前两项：

$$\ln\left(1+\frac{2m}{z}\right)=\frac{2m}{z}-\frac{2m^2}{z^2} \qquad \ln\left(1-\frac{2m}{z}\right)=-\frac{2m}{z}-\frac{2m^2}{z^2}$$

于是式(9－18b)变为

$$\ln W(m)=\ln(2/\pi z)^{1/2}-(2m^2/z)$$

或

$$W(m)=(2/\pi z)^{1/2}\exp(-2m^2/z)$$

因为分子链很长，$W(m)$作为连续函数。$W(m)\mathrm{d}m$ 表示在 m 和 $m+\mathrm{d}m$ 之间的概率，故

$$W(m)\mathrm{d}m=(2/\pi z)^{1/2}\exp(-2m^2/z)\mathrm{d}m \qquad (9-18c)$$

在任何 m 值情况下，高分子在 x 轴上的末端距投影总是 h_x。因为 z_+ 和 z_- 都很大，因此在 x 轴上正方向或负方向各链节投影的平均长度相同。若各链节平均长度是 L，它与 x 轴的夹角是 θ，θ 可以任意旋转，各种角度的概率相同，可以算出：

$$\overline{\cos^2\theta}=\int_0^{\pi}\frac{1}{2}\sin\theta\cos^2\theta\mathrm{d}\theta=\frac{1}{3}$$

投影的平均长度为

$$(\overline{L^2\cos^2\theta})^{1/2}=L/\sqrt{3}$$

$$h_x=(z_+-z_-)L/\sqrt{3}=2mL/\sqrt{3} \qquad (9-18d)$$

微分得

$$\mathrm{d}h_x=\frac{2L}{\sqrt{3}}\mathrm{d}m \qquad (9-18e)$$

令 $W(h_x)\mathrm{d}h_x$ 表示在 h_x 和 $h_x+\mathrm{d}h_x$ 之间的末端距的投影概率，则

$$W(h_x)\mathrm{d}h_x=\left(\frac{2L}{\sqrt{3}}\right)W(h_x)\mathrm{d}m$$

这种表示与用 $W(h_r)\mathrm{d}m$ 表示是一样的,故

$$W(h_r)=\frac{\sqrt{3}}{2L}W(m)=\left(\frac{3}{2\pi zL^2}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{2m^2}{z}\right) \qquad (9-18\mathrm{f})$$

利用式(9 - 18f)及式(9 - 18d),令 $b^2=3/(2zL^2)$ 得

$$W(h_x)\mathrm{d}h_r=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)\exp(-b^2h_r^2)\mathrm{d}h_r$$

以上讨论没有对方向上作任何限制,所以对直角坐标体系的其他三个方向也适用,故

$$W(h_y)\mathrm{d}h_y=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)\exp(-b^2h_y^2)\mathrm{d}h_y$$

$$W(h_z)\mathrm{d}h_z=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)\exp(-b^2h_2^2)\mathrm{d}h_z$$

由此可得到距离为 h 的小体积元 $\mathrm{d}h_x\cdot\mathrm{d}h_y\cdot\mathrm{d}h_z$ 内的概率为

$$\begin{aligned}W(h)\mathrm{d}h &= W(h_x)W(h_y)W(h_z)\mathrm{d}h_r\mathrm{d}h_y\mathrm{d}h_z\\ &=\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)\mathrm{d}h_x\mathrm{d}h_y\mathrm{d}h_z \qquad (9-19)\end{aligned}$$

这里 $h^2=h_r{}^2+h_y{}^2+h_z{}^2$ 将小体积元的坐标变换为极坐标 $h^2\sin\theta\mathrm{d}h\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$,故在相距为 h 的末端距的概率为

$$\begin{aligned}W(h)\mathrm{d}h &= \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)h^2\sin\theta\mathrm{d}h\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\\ &=4\pi\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)h^2\mathrm{d}h\end{aligned}$$

或

$$W(h)\mathrm{d}h=4\pi\left(\frac{3}{2\pi zL^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3h^2}{2zL^2}\right)h^2\mathrm{d}h \qquad (9-20)$$

从 $W(h)\mathrm{d}h$ 还可得到高分子无序移动的均方根距,按平均值定义:

$$h^2=\int_0^\infty h^2W(h)\mathrm{d}h\Big/\int_0^\infty W(h)\mathrm{d}h \qquad (9-21\mathrm{a})$$

按归一化条件：$\int_0^\infty W(h)\mathrm{d}h=1$，故上式

$$\overline{h}^2=\int_0^\infty h^2 4\pi\left(\frac{b}{\sqrt{\pi}}\right)^3\exp(-b^2h^2)h^2\mathrm{d}h=\frac{3}{2}\frac{1}{b^2} \qquad (9-21\mathrm{b})$$

于是

$$\overline{h}^2=zL^2$$

这是没有任何约束的链节均方距，与式(9－3a)结论一致。将此结果代入式(9－20)得

$$W(h)\mathrm{d}h=4\pi\left(\frac{3}{2\pi\overline{h}^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3h^2}{2\overline{h}^2}\right)h^2\mathrm{d}h \qquad (9-22)$$

按式(9－22)计算所得结果是各种链的末端距出现的概率。图9－7是一个有2 000个简单碳原子键所组成的有机高分子化合物在理想溶剂中利用式(9－20)及式(9－22)得的末端距分布函数图。

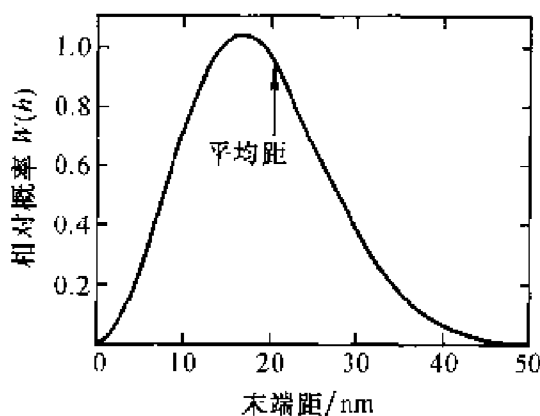


图9－7　由计算得到的末端距分布函数

(高分子理想溶液，分子共有2 000个C—C键，$\beta=0.46$ nm或$h_{av}=20.6$ nm)

以上讨论的是完全柔顺的线型高分子链的分布，是属于理想状态，实际状态的高分子化合物应当用链段代替链节，也可得到相同的结果，但是链段数 z 要小于实际分子的链节数，同时链段长度大于链节长度。

高分子在溶液中形态的分布是定量研究絮凝、高分子吸附、分散的基础，以上介绍的是最基本的内容。

9.4　高分子溶液热力学

通常高分子溶液都是非理想溶液，它的非理想性有以下几种。

(1) 无热溶液(athermal solution)　溶液的混合热为零,或太小而无法观察,称为无热溶液。对高分子溶液而言,即使是 $\Delta H_{混合}=0$,但因分子相差悬殊,不能满足溶液熵变为零的条件,故仍为非理想溶液。

(2) 正规溶液(regular solution)　溶质与溶剂混合时没有熵变化,总体积也不变,但是混合热不是零,称为正规溶液。

(3) 非正规溶液(non-regular solution)　热效应和熵变都不是零。

高分子溶液的混合热既有放热的($\Delta H<0$),也有吸热的($\Delta H>0$)。高分子在溶液中有很多形态,与固体状态相比,出现形态的概率大大增加,构型熵也增加很多。在 ΔH 与 ΔS 两个因素中,ΔH 的影响相对小得多,因此不管是吸热的或放热的,一般高分子溶液的 ΔG 产生负偏差的可能性总是大得多。

虽然高分子溶液的溶质与溶剂分子大小相差十分悬殊,但仍然可以用理想溶液的方法。从熵与热力学概率的关系式来看:$S=k\ln W$,W 是高分子在溶液中所出现的构型数目。Flory－Huggins 以溶剂作晶格模型来处理,可以得到高分子在溶解过程中的熵变。

1. Flory－Huggins 晶格模型[4]

若一个高分子有 z 个链节,每个链节与溶剂分子的体积相等①。将高分子溶液当作一个晶格,每个位置既可为溶剂分子所占有,也可为高分子链节所占有。图 9－8 表示二维晶格情况。因为溶液混合前后体积不变,溶液的总体积应为 $(n_1+z_1n_2)V_1$,n_1 和 n_2 分别表示溶剂和溶质的物质的量,V_1 为溶剂的摩尔体积。在某个指定的晶格内,总位置数为 N_1+zN_2,而

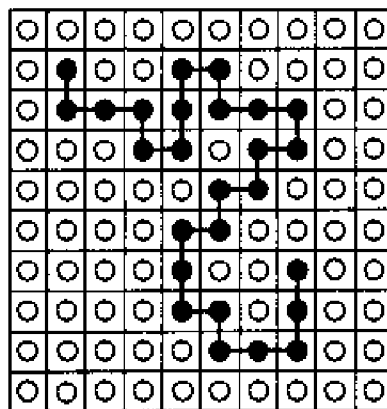


图 9－8　高分子溶液的晶格模型

$$N_1=N_{\mathrm{A}}n_1 \tag{9-23a}$$

① Flory 认为:这里的链节概念与以前讨论的略有不同,这里是以溶剂分子大小为标准,不是以结构单元为单位。这种假设与实际相差较大,似乎不够严格。

$$N_2 = N_A n_2 \tag{9-23b}$$

式中，N_A 为阿伏加得罗常数，$\mathscr{Z}$ 为配位数，即在晶格中任何一个位置与最相邻的晶格数。例如，立方晶体 $\mathscr{Z}=6$，六方晶体 $\mathscr{Z}=12$。

如果在溶液中已有 N_i 个高分子，现在再加入一个高分子的热力学概率是多少？令 f_i 表示在所有晶格位置中溶质 i 所占的位置分数：

$$f_i = zN_i/(N_1 + zN_i) \tag{9-23c}$$

溶剂所占的位置分数为 $(1-f_i)$，所以当再加入一个高分子时，它的第一个链节加入到晶格中的方式数为 $(1-f_i)(N_1+zN_2)$，第二个链节只能进入 $\mathscr{Z}$ 个空白位置，它的方式数为 $(1-f_i)\mathscr{Z}$。第三个链节应考虑到分子链的柔顺性。若链节完全柔顺，除了一个已被链节所占有外，其他任何 $\mathscr{Z}$ 的位置都能进入，故第三个链节方式数为 $(1-f_i)(\mathscr{Z}-1)$。若高分子链节是刚性的，那么第三个链节进入晶格的方式数为 $(1-f_i)\cdot 1$，如果用 y 来代表链节的柔顺性。y 的数值在 1 和 $(\mathscr{Z}-1)$ 之间。$\mathscr{Z}$ 愈大则分子链就愈柔顺。所以第三个链节的方式数为 $(1-f_i)y$。第四个一直到 z 个链节都与第三个链节处理方式相同，所以第 (N_i+1) 个溶质分子在溶液中出现的方式数为

$$\nu_{i+1} = \frac{1}{2}(1-f_i)^z (N_1 + zN_2)\mathscr{Z} y^{z-2} \tag{9-23d}$$

此式右边除以 2 是因为高分子的分子两个末端放置方法数是无法区分的。这里的 f_i 作为高分子溶液中均匀分布处理，即从第一链节进入晶格到 z 个链节进入，f_i 都是不变的，只有在较浓的溶液中才能满足此条件。另外还假设链节进入各晶格位置的概率都是等同的，也忽略了链节之间的相互作用。

利用式(9－23c)可以计算全部溶质分子在溶液中能够出现的排列方式数，即 N_2 从零到 N_1-1 的概率总和。当溶质分子往晶格中加完以后，必须再加溶剂分子才能构成溶液，所以还要计算溶剂分子在晶格中排列方式。但是一旦溶质分子位置确定后，溶剂分子彼此是无法区分的，排列方式只有一种，所以全部溶液混合排列的实现方式数只要考虑溶质即可。

$$W = \frac{1}{N_2!}\prod_{i=0}^{N_2-1} \nu_{i+1} \tag{9-23e}$$

因为溶质分子彼此间无法区分，所以除以 $N_2!$。将式(9－23d)代入，

并取对数得

$$\ln W = -\ln N_2! + N_2 \ln \frac{1}{2}(N_1 + zN_2)\mathscr{X} y^{(z-2)} + z\sum_{i=0}^{N_2-1}\ln(1-f_i) \tag{9-23f}$$

$$\sum_{0}^{N_2-1}\ln(1-f_i) = \int_{N=0}^{N=N_2}\ln\left(1-\frac{zN_2}{N_1+zN_2}\right)\mathrm{d}N$$

令$(1-zN_2/(N_1+zN_2)=x$，因为 $\int \ln x\,\mathrm{d}x = x\ln x - x + C$，故得

$$\sum_{i=0}^{N_2-1}\ln(1-f_i) = -\frac{N_1}{z}\ln\frac{N_1}{N_1+zN_2} - N_2$$

N_2 的数目很大，因为是浓溶液，由 Stirling 公式得

$$\ln N_2! = N_2\ln N_2 - N_2$$

将上述关系式代入式(9－23f)，经运算后得

$$\ln W = N_2\ln\left(\frac{\mathscr{X} y^{z-2}}{2N_2}\right) - N_2(z-1) + (N_1+N_2)\ln(N_1+zN_2) - N_1\ln N_1 \tag{9-23}$$

将高分子溶入溶剂内的整个过程的熵变，用热力学概率表示如下：

$$\Delta S_{混合} = k\ln W_{溶液} - k\ln W_{溶剂} - k\ln W_{溶质} \tag{9-24a}$$

由式(9－23)可得到纯溶剂和纯溶质的热力学概率，令 $N_2=0$，为溶剂的热力学概率，则

$$\ln W_{溶剂} = N_1\ln N_1 - N_1\ln N_1 = 0 \tag{9-24b}$$

所以纯溶剂只有一种排列方式。令 $N_1=0$，得溶质的热力学概率

$$\ln W_{溶质} = N_2\ln\left(\frac{\mathscr{X} y^{z-2}}{2N_2}\right) - N_2(z-1) + N_2\ln(zN_2) \tag{9-24c}$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta S_{混合} &= k(N_1+N_2)\ln(N_1+zN_2) - kN_1\ln N_1 - kN_2\ln(zN_2)\\ &= kN_1\ln\frac{N_1+zN_2}{N_1} + kN_2\ln\frac{N_1+zN_2}{nN_2}\\ &= -Rn_1\ln\frac{n_1}{n_1+zn_2} - Rn_2\ln\frac{zn_2}{n_1+zn_2}\end{aligned} \tag{9-24}$$

令 ϕ_1 和 ϕ_2 表示溶剂和溶质的体积分数：

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + zN_2}, \quad \phi_2 = \frac{zN_2}{N_1 + zN_2}$$

则由式(9－24)得

$$\Delta S_{混合} = -k(N_1\ln\phi_1 + N_2\ln\phi_2) \qquad (9-25a)$$

或

$$\Delta S_{混合} = -R(n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2) \qquad (9-25b)$$

2. 高分子溶液的无热混合

以上是用 Flory－Huggins 的晶格模型得到的高分子溶液的混合熵，若为无热混合，$\Delta H = 0$，其吉布斯函数为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = RT(n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2) \qquad (9-26a)$$

已知吉布斯函数与化学势 μ 的关系是

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1} = \mu_1 - \mu_1^{\ominus}, \quad \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_2} = \mu_2 - \mu_2^{\ominus}$$

将式(9－26)代入得

$$\mu_1 = \mu_1^{\ominus} + RT\left[\ln\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{z}\right)\phi_2\right], \quad \mu_2 = \mu_2^{\ominus} + RT[\ln\phi_2 - (z-1)\phi_1] \qquad (9-26b)$$

已知化学位与活度系数(γ)之间有以下关系：

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln x_i + RT\ln\nu_i = \mu_i^{\ominus} + RT[\ln x_i + \ln\nu_i] \qquad (9-26c)$$

将式(9－26b)与式(9－26c)比较得

$$\ln x_1 + \ln\nu_1 = \ln\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{z}\right)\phi_2$$

$$\nu_1 = \frac{\phi_1}{x_1}\exp\left[\left(1 - \frac{1}{z}\right)\phi_2\right] \qquad (9-27a)$$

$$\ln x_2 + \ln\nu_2 = \ln\phi_2 - (z-1)\phi_1$$

$$\nu_2 = \frac{\phi_2}{x_2}\exp[-(z-1)\phi_1] \qquad (9-27b)$$

以上讨论都是以液相作为晶体来处理，而且溶质分子（或链节）与溶剂分子使用同一晶格，从分子几何构型及结构来看似乎不符合实际情况，因此要对此理论进行检验。

首先与低分子溶液热力学结果相比较，若 $z=1$，则高分子化合物成为常规低分子化合物，则 $\phi_i = x_i$，自式(9－24)得 $\Delta S = -R\Sigma n_i \ln x_i$，这就是理想溶液的混合熵。同时，$a_i = x_i\nu_i$，从式(9－27a)得

$$\frac{f_1}{f_1^0} = a_1 = \phi_1 \exp\left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2$$

如果仍取 $z=1$，则上式变为 Raoult 定律的表达式也与理想溶液相符。

用实验结果来检验 Flory 的处理方法。图 9－9 是几种高分子溶液的实验结果。虚线是用式(9－25a)、式(9－25b)计算的结果，其他曲线是从测定溶液的活度和温度关系得到的。可以看出，在浓度较高时($\phi_2 \to 1$)计算结果与实际体系相符，但是在稀溶液中实验与理论相差很大。这种现象也是在 Flory 的预期之内。

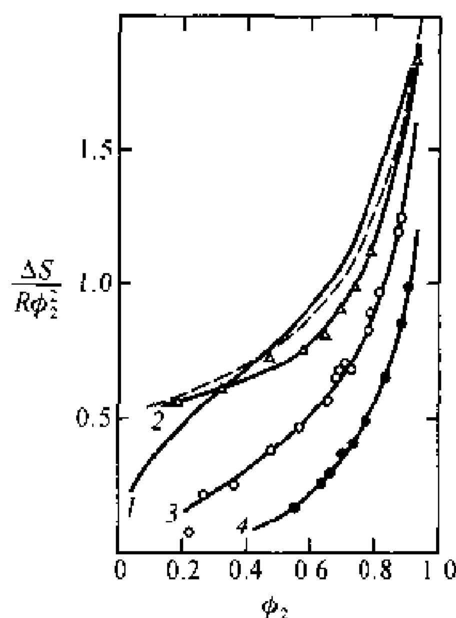


图 9－9　四种高分子溶液的实验结果，与由式(9－25a)、式(9－25b)计算的结果（虚线表示）相比较

1—苯－橡胶溶液；2—二甲基硅氧烷－苯溶液；3—聚苯乙烯－甲乙酮溶液；4—聚苯乙烯－甲苯溶液

3. 高分子溶液的有热混合

大多数高分子化合物的溶解过程都有热效应，即：$\Delta H_{混合} \neq 0$。如仍采用上述模式，并假设分子间的相互作用仅在最接近的相邻分子间存在，最相邻分子数为 $\mathscr{Z}$。令两个相邻分子之间的引力能为 $-\epsilon_{11}$，溶质分子中两个链节之间的引力能为 $-\epsilon_{22}$，溶剂分子与溶质的链节间的引力能为 $-\epsilon_{12}$。若有 N_1 个溶剂分子和 zN_2 个溶质的链节，每个溶剂分子周围有 $\frac{\mathscr{Z}N_1}{N_1+zN_2}$ 个溶剂分子及 $\frac{\mathscr{Z}zN_2}{N_1+zN_2}$ 个溶

质分子的链节所包围。体系中溶剂分子的位能为 $-\dfrac{\mathscr{Z}N_1\varepsilon_{11}}{2(N_1+zN_2)}-\dfrac{\mathscr{Z}zN_1N_2\varepsilon_{12}}{(N_1+zN_2)}$，第一项除以 2 是因为计算成对分子间吸引力的每个分子算了二次。在计算 zN_2 个链节的总位能时，因为已经考虑了溶剂与每个链节的作用，只要考虑每个链节之间的作用力 $-\dfrac{\mathscr{Z}z^2N_2^2\varepsilon_{22}}{2(N_1+zN_2)}$，所以全部溶液混合后具有的位能为

$$-\frac{z}{(N_1+zN_2)}\left(\frac{1}{2}N_1^2\varepsilon_{11}+zN_1N_2\varepsilon_{12}+\frac{1}{2}z^2N_2^2\varepsilon_{22}\right)$$

现在计算 n_1 摩尔的溶剂与 n_2 摩尔溶质相混合的混合热：

$$\begin{aligned}\Delta H_{混合}&=-\frac{\mathscr{Z}N_A}{(n_1+zn_2)}\left(\frac{1}{2}n_1^2\varepsilon_{11}+zn_1n_2\varepsilon_{12}+\frac{1}{2}n_2^2z^2\varepsilon_{22}\right)+\\&\quad\frac{\mathscr{Z}N_A}{2}(n_1\varepsilon_{11}+zn_2\varepsilon_{22})\\&=\frac{\mathscr{Z}N_A}{(n_1+zn_2)}\left[-\left(\frac{1}{2}n_1^2\varepsilon_{11}+zn_1n_2\varepsilon_{12}+\frac{1}{2}z^2n_2^2\varepsilon_{22}\right)+\right.\\&\quad\left.\frac{1}{2}(n_1\varepsilon_{11}+zn_2\varepsilon_{22})(n_1+zn_2)\right]\\&=\frac{\mathscr{Z}N_An_1zn_2}{(n_1+zn_2)}\left(\frac{1}{2}\varepsilon_{11}+\frac{1}{2}\varepsilon_{22}-\varepsilon_{12}\right)\end{aligned}$$

$$\Delta H_{混合}=N_1\phi_2\Delta\varepsilon=zN_2\phi_1\Delta\varepsilon \qquad (9-28a)$$

式中，$\Delta\varepsilon=\mathscr{Z}\left(\dfrac{1}{2}\varepsilon_{11}+\dfrac{1}{2}\varepsilon_{22}-\varepsilon_{12}\right)$，令 $\chi=\dfrac{\Delta\varepsilon}{kT}$

得
$$\Delta H_{混合}=kT\chi N_1\phi_2 \qquad (9-28b)$$

χ 是个无因次项，$kT\chi$ 的物理意义是一个溶剂分子浸入纯高分子中 $(\phi_2\rightarrow 0)$ 与它周围是同种分子时的能量之差。故

$$\Delta G=kT(N_1\ln\phi_1+N_2\ln\phi_2+\chi N_1\phi_2) \qquad (9-29a)$$

因为 $\dfrac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1}=\mu_1-\mu_1^{\ominus}$，故得

$$\mu_1=\mu_1^{\ominus}+RT\left[\ln(1-\phi_2)+\left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2+\chi\phi_2^2\right] \qquad (9-29b)$$

同样可以得到：

$$\mu_2 = \mu_2^{\ominus} + RT[\ln(1-\phi_1) - (z-1)\phi_1 + z\chi\phi_1^2] \qquad (9-29c)$$

χ 的用途之一是判断高分子溶液的溶剂性质。和低分子溶液一样，混合后体系吉布斯函数低于两个纯组分吉布斯函数之和的就可溶解。所以在式(9－29b)和(9－29c)中的最后一项 χ 为零，则高分子化合物将无限溶解，因为混合熵总是正的。如果 $\chi<0$，则末项是加强了熵变作用，此液体即为该高分子化合物的良溶剂，二者无限混合。若 $\chi>0$，末项削弱了熵变作用，则溶解是有限的，甚至完全不溶。

9.5 高分子溶液的渗透压

在溶液的依数性测定方法中，只有渗透压法能够测定高分子的相对分子质量，这是因为高分子的分子质量很大，浓度低，所以依数性效应也很小。从表 9－3 中所列数据可以看出，沸点升高效应为 0.001℃，相对应的渗透压值约为 10 cm H_2O(980Pa)高。现代的实验技术水平，要求温度测准到 0.000 2 ℃已很不容易，而渗透压要测准到 ± 0.01cm H_2O (1Pa)却并非难事，所以渗透压测定值的准确度是很高的。渗透压法不仅有这些优越性，而且由于半透膜对低分子杂质可透过，样品中杂质影响可以消除，这是其他方法无法做到的。

表 9－3 依数性效应比较表

(以苯为溶剂)

相对分子质量	沸点升高($\Delta T_b/c$) (℃·g^{-1}·100mL^{-1})	凝固点下降($\Delta T_f/c$) (℃·g^{-1}·100mL^{-1})	渗透压(Π/c) (Pa·g^{-1}·100mL)
10 000	0.003 1	0.005 8	25
50 000	0.000 6	0.001 2	5
100 000	0.000 3	0.000 6	2.5

改变半透膜的孔径大小，可以控制测定相对分子质量的范围。一般所制备的膜适应于相对分子质量在 $10^4 \sim 10^6$ 之间，若相对分子质量太小，则制备合适的半透膜不大容易，相对分子质量太大，则液柱升高不多，而难于测准。渗透压与溶液浓度的关系如下：

$$\frac{\Pi}{c}=\frac{RT}{M} \tag{9-30a}$$

Π 是渗透压，c 是质量浓度(以 $g \cdot mL^{-1}$表示)，M 是溶质的摩尔质量，这是理想溶液的公式。如果是真溶液，可用浓度的幂次方级数来表示渗透压，即

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left(\frac{1}{M}+B_2c+B_3c^2+\cdots\right) \tag{9-30b}$$

B_2、B_3…称维利系数。高分子的摩尔质量不是单一的，所以渗透压应当是各级摩尔质量贡献的总和，所以

$$\Pi=RT\sum_i(c_i/M_i) \tag{9-30c}$$

因为溶液总浓度 $c=\sum_i c_i$，故

$$\Pi=RT\frac{c\sum_i(c_i/M_i)}{\sum_i c_i} \tag{9-30d}$$

按数均分子质量的定义，则

$$\Pi=RT\frac{c}{\bar{M}_n} \tag{9-30e}$$

$$\Pi=RT\left[\frac{c}{\bar{M}_n}+\bar{B}c^2+\cdots\right] \tag{9-30f}$$

式中，$\bar{B}$ 是平均维利系数，代表高分子溶液的非理想性。一般浓度低于 1%的低分子溶液可以用理想溶液计算。但是 1%的橡胶苯溶液的渗透压比式(9-30a)计算所得的约高出一倍，这种现象在高分子溶液中是普遍存在的，这是因为高分子溶质间相互作用比较强烈的缘故，所以要测定无限稀释下的渗透压，才能求得高分子的摩尔质量。

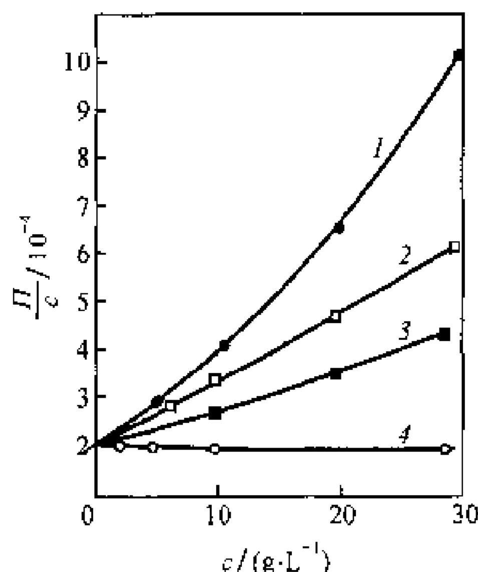


图 9-10　聚甲基丙烯酸甲酯在不同溶剂中的 $\Pi/c-c$ 图

1—$CHCl_3$　2—苯

3—甲苯　4—间-二甲苯

测定无限稀释溶液的渗透压是通过测定一系列不同浓度溶液的渗透压，以 Π/c 对 c 作图，外推到 Π/c 轴上，由截距 RT/M_n 就可以求得相对分子质量。由图 9－10 可见，曲线斜率与弯曲程度是代表与理想情况的偏离程度。这些曲线通常是向上弯曲的，图 9－10 表明：聚甲基丙烯酸甲酯在不同溶剂中的曲线斜率也各不相同，这是由于高分子与溶剂之间有不同的相互作用，因而与理想溶液的偏差也不一样。

我们可以用维利系数来表示高分子溶液与理想溶液的差别。从热力学可得溶剂化学势与渗透压的关系：

$$\Pi\overline{V}_1 = -\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^{\ominus} \tag{9-31a}$$

式中，$\overline{V}_1$ 是溶剂的偏摩尔体积，μ_1 是溶液中溶剂的化学势，$\mu_1^{\ominus}$ 是纯溶剂化学势，将式(9－29a)代入式(9－31a)得

$$\Pi = \frac{-\Delta\mu_1}{\overline{V}_1} = -\frac{RT}{\overline{V}_1}\left[\ln(1-\phi_2) + \left(1-\frac{1}{z}\right)\phi_2 + \chi\phi_2^2\right] \tag{9-31b}$$

如果是稀溶液 $\phi_2 \ll 1$

$$\ln(1-\phi_2) = -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \cdots \tag{9-31c}$$

则式(9－31b)为

$$\Pi = \frac{RT}{\overline{V}_1}\left[\frac{1}{z}\phi_2 + \left(\frac{1}{2}-\chi\right)\phi_2^2 + \frac{1}{3}\phi_2^3 + \cdots\right] \tag{9-31d}$$

按晶格模型理论，每个溶剂分子的体积相当于每个高分子链节体积，用 c($\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$)代替，若溶质密度为 ρ_2，则 $c = \phi_2\rho_2$。那么高分子的摩尔质量 M 为 $M = z\overline{V}_1\cdot\rho_2$。
于是得

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left[\frac{1}{M} + \frac{1}{\overline{V}_1\rho_2^2}\left(\frac{1}{2}-\chi\right)c + \left(\frac{1}{3\overline{V}_1\rho_2^3}\right)c^2 + \cdots\right] \tag{9-32a}$$

与式(9－30a)比较，式(9－32a)右边第一项为理想溶液，以下各项代表对理想溶液的偏差。与式(9－30b)相比较得

$$B_2=\frac{1}{V_1\rho_2^2}\left(\frac{1}{2}-\chi\right),\quad B_3=\frac{1}{3\overline{V}_1\cdot\rho^3} \tag{9-32b}$$

当溶液很稀时,式(9－32a)中略去右边第三以下各项所引起的偏差很小。所以通常应用时,取两项值已经足够了。

Flory曾利用热力学超额函数方法对高分子溶液的非理想行为进行了讨论。这种方法不受晶格模型的限制,所以适用范围较宽。已知溶液的化学势为

$$\mu_1-\mu_1^{\ominus}=(\mu_1-\mu_1^{\ominus})_{理想}+(\mu_1-\mu_1^{\ominus})_{超额} \tag{9-33a}$$

由式(9－30a)知

$$\left(\frac{\Pi}{c}\right)_{理想}=\frac{RT}{M}$$

所以

$$(\mu_1-\mu_1^{\ominus})_{理想}=-\Pi\overline{V}_1\approx-\frac{RTc}{M}V_1 \tag{9-33b}$$

对于任何形式的溶剂的化学势都可以表示为

$$(\mu_1-\mu_1^{\ominus})_{超额}=\overline{\Delta H_1}-T\,\overline{\Delta S_1}=RT(\kappa_1-\psi_1)\phi_2^2 \tag{9-33c}$$

式中,$\overline{\Delta H_1}$和$\overline{\Delta S_1}$分别为溶剂的偏摩尔焓和熵,κ_1为焓因子,ψ_1为熵因子,按定义得

$$\Delta H_1=RT\kappa_1\phi_2^2\qquad\overline{\Delta S_1}=RT\psi_1\phi_2^2$$

由式(9－33)各式得

$$(\mu_1-\mu_1^{\ominus})=-RT\left[\frac{c}{M}\overline{V}_1+(\psi_1-\kappa_1)\phi_2^2\right]$$

于是使式(9－31a)有如下表示:

$$\Pi=RT\left[\frac{c}{M}+(\psi_1-\kappa_1)\left(\frac{\phi_2^2}{\overline{V}_1}\right)\right]$$

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left[\frac{1}{M}+(\psi_1-\kappa_1)\left(\frac{\phi_2^2}{\overline{V}_1c}\right)\right] \tag{9-34}$$

以上假设是在整个溶液内高分子链节是均匀分布的,那么

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left[\frac{1}{M}+(\psi_1-\kappa_1)\left(\frac{c}{\overline{V}_1\rho_2^2}\right)\right] \tag{9-35a}$$

将式(9-35a)与式(9-32a)相比较,两者所不同的是$(\psi_1-\kappa_1)$代替了$\left(\frac{1}{2}-\chi\right)$,因此必须对$\kappa_1$和$\psi_1$两参数的物理意义进行讨论。由式(9-30e)和式(9-35a)知,维利系数B相当于$(\psi_1-\kappa_1)/\overline{V}_1\rho_2^2$一项。当$B=0$时,高分子溶液表现出理想溶液性质,这个条件称为$\theta$条件,所用的温度称为$\theta$温度。令

$$\theta=\kappa_1T/\psi_1$$

于是

$$\psi_1-\kappa_1=\psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right) \tag{9-35b}$$

当$T=\theta$时,$\psi_1-\kappa_1=0$。所以$B=0$具有理想溶液性质,式(9-35a)可写成:

$$\frac{\Pi}{c}=RT\left[\frac{1}{M}+\frac{\rho_1\psi_1}{M_1\rho_2^2}\left(1-\frac{\theta}{T}\right)c\right] \tag{9-35c}$$

式中,M_1和ρ_1分别为溶剂摩尔质量和密度,与式(9-30b)比较得

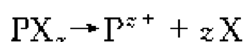
$$B_2=\frac{\rho_1\psi_1}{M_1\rho_2^2}\left(1-\frac{\theta}{T}\right)=\frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2}(\psi_1-\kappa_1) \tag{9-35d}$$

当$T=\theta$时,$B_2=0$,对理想溶液的偏差为零,此时$\psi_1=\kappa_1$,熵因子和焓因子相互抵消。从微观意义上来看,链节间的斥力恰好与相互吸引力抵消,分子间不发生相互作用,因而,表现出理想溶液性质。

维利系数既可反映高分子链节之间、链节与溶剂分子之间相互作用的程度,也可反映溶剂化程度。在良溶剂中高分子溶解稀释后,使构型的方式数增加,所以$\psi_1>0$,同时高分子溶液的稀释也是一个放热过程$\Delta H<0$,所以$\kappa_1<0$。这样就必然使$B_2>0$。如果在不良溶剂中,高分子呈紧密线团型,链节之间的相互吸引力较强,线团聚结而不疏松。在稀释过程中,$\kappa_1>0$,溶液接近于沉淀。

9.6　Donnan 平衡——聚电解质的渗透压

前一节所讨论的渗透压，只限于非荷电高分子化合物，对于荷电的高分子化合物(即聚电解质)情况要复杂得多。天然的生物聚合物大多是聚电解质，例如所有的蛋白质、核酸等都是聚电解质，所以研究聚电解质的渗透现象十分重要。若某高分子化合物 PX_z 在溶液中进行如下解离：



$$PX_z \rightarrow P^{z+} + zX^-$$

式中，P^{z+} 代表聚电解质的大离子，z 代表电荷数，X^- 是一价阴离子。用半透膜将此高分子溶液分开，P^{z+} 是不能透过的，而小离子虽然能透过，但由于大离子的影响需要保持电中性，所以在膜的两边不是均匀分布，这种不相等的平衡叫陶南(Donnan)平衡。

若膜内为蛋白质的钠盐 R^-Na^+，膜外只有一种低分子 NaCl，而且半透膜只允许 Na^+、Cl^- 通过。开始时膜内的 Na^+ 虽然可以穿过半透膜，但要维持膜内外电中性，所以，膜外低分子电解质是成对地穿过半透膜而进入膜内，使膜内也有 NaCl 分子。开始时从膜外经膜内透过的速率大于膜内往膜外透过的速率，到了一定时间以后，由于膜内 NaCl 浓度增加，使这两个速率恰好相等，即达到了膜平衡。达到平衡时同一组分在膜两侧的化学势相等，即 $\mu_{NaCl(内)} = \mu'_{NaCl(外)}$，所以

$$RT\ln a_{NaCl} = RT\ln a'_{NaCl}$$

或

$$a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-} = a'_{Na^+} \cdot a'_{Cl^-}$$

即

$$\frac{a_{Na^+}}{a'_{Na^+}} = \frac{a'_{Cl^-}}{a_{Cl^-}}$$

稀溶液可以用浓度代替活度，如图 9－11 所示，到达平衡时：

$$(m_1 + x)x = (m_2 - x)^2$$

或

$$x = \frac{m_2^2}{m_1 + 2m_2} \qquad (9-36)$$

式中，m 为物质的量浓度，下标 1、2 分别表示膜内外浓度，x 是由膜外进

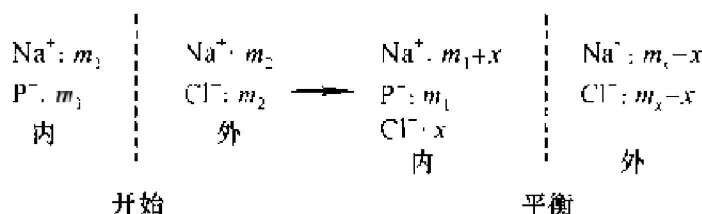


图 9－11　Donnan 平衡示意图

入膜内的物质的量浓度，因此，膜内外 NaCl 浓度之比为

$$\frac{[\mathrm{NaCl}]_{外}}{[\mathrm{NaCl}]_{内}}=\frac{m_2-x}{x}=1+\frac{m_1}{m_2} \qquad (9-37)$$

如果开始时膜外 NaCl 浓度很大，即 $m_2 \gg m_1$，则式(9－37)中的 m_1/m_2 可以略而不计，$[\mathrm{NaCl}]_{外}=[\mathrm{NaCl}]_{内}$；如果膜外 NaCl 浓度很稀，即 $m_2 \ll m_1$，则膜内外 NaCl 浓度之比约为 m_1/m_2，这说明 NaCl 几乎都在膜外，可以认为没有 NaCl 进入膜内。

由于膜内外 NaCl 浓度不等，必然有一附加渗透压。若一个蛋白质分子的净电荷是 z，设溶液中蛋白质的起始浓度为 m_2，为保持溶液的电中性，必须有

$$[\mathrm{Cl^-}]_{内}+zm_2=[\mathrm{Na^+}]_{内}$$

$$[\mathrm{Na^+}]_{外}=[\mathrm{Cl^-}]_{外} \qquad (9-38\mathrm{a})$$

到达平衡时

$$\{[\mathrm{Cl^-}]_{内}+zm_2\}[\mathrm{Cl^-}]_{内}=[\mathrm{Na^+}]_{外}[\mathrm{Cl^-}]_{外}$$

因此

$$[\mathrm{Na^+}]_{外}=[\mathrm{Na^+}]_{内}\left\{1-\frac{zm_2}{[\mathrm{Na^+}]_{内}}\right\}^{1/2} \qquad (9-38\mathrm{b})$$

由于膜内外浓度的差别所引起总的渗透压是

$$\Pi=RT\{m_2+[\mathrm{Na^+}]_{内}+[\mathrm{Cl^-}]_{内}-[\mathrm{Na^+}]_{外}-[\mathrm{Cl^-}]_{外}\}$$

如用质量浓度 $c(\mathrm{g \cdot L^{-1}})$ 表示，$c=m_2M$，上式可改写为

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}\left\{1+\frac{[\mathrm{Na^+}]_{内}+[\mathrm{Cl^-}]_{内}-[\mathrm{Na^+}]_{外}-[\mathrm{Cl^-}]_{外}}{m_2}\right\} \qquad (9-38\mathrm{c})$$

式中，M 是蛋白质的摩尔质量，在实验室内质量浓度 c 用 $g\cdot mL^{-1}$表示，那么 $c = Mm/1\ 000$

令$[Na^+]_{内} = y$，利用式(9－38a)及式(9－38b)：

$$[Cl^-]_{内} = y - zm_2, [Na^+]_{外} = [Cl^-]_{外} = y\left(1 - \frac{zm_2}{y}\right)^{1/2}$$

将各项代入式(9－38c)，经运算得

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M}\left\{1 + \frac{y}{m_2}\left[1 - \left(1 - \frac{zm_2}{y}\right)^{1/2}\right]^2\right\} \qquad (9-38d)$$

将$(1 - zm/y)^{1/2}$项按二项式定理展开，则

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M}\left(1 + \frac{z^2 m_2}{4y} + \cdots\right) = \frac{c}{M}\left(1 + \frac{1\ 000z^2 c}{4My} + \cdots\right)$$

即

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + \frac{1\ 000z^2 c}{4yM^2}\right) \qquad (9-38)$$

如果电解质浓度较大，可直接用膜外浓度 m_2 代替 y，式(9－38)的右边第一项表示理想溶液的渗透压与相对分子质量关系，第二项是与理想溶液的偏差，可以看作聚电解质溶液的维利系数：

$$B_2 = 1\ 000z^2 m_2/4M^2 y \qquad (9-39)$$

即

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + \frac{1\ 000z^2 c}{4M^2 m_2}\right)$$

式中，m_2 是 NaCl 的物质的量浓度，用 Π/c 与 c 作图，由外推法所得截距就能求得蛋白质的相对分子质量。

这里的维利系数与陶南平衡有关，而膜平衡的效应决定于蛋白质净电荷量、蛋白质溶液的浓度及电解质浓度。因此要消除 Donnan 效应，应当采取如下措施。

(1) 适当调节溶液的 pH，使蛋白质处于等电点附近，以降低蛋白质的电离。按理应调节溶液 pH 在等电点最好，但蛋白质在等电点时容易凝结，所以常常在偏离蛋白质等电点一个单位来测定渗透压。

(2) 增加膜外扩散电解质浓度。例如，使 NaCl 的 $m_2 \gg m_1$，在蛋白质浓度 $c_2 = 0.02 \sim 0.03 g \cdot mL^{-1}$ 时，用 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 的 NaCl 溶液就能使扩散离子所产生的压力差降低到实验误差范围之内。

(3) 降低蛋白质溶液的浓度。

应当注意：式(9－39)中的 B_2 除了陶南效应外，还应当把其他非理想性质考虑在内。这些性质是：聚电解质之间、聚电解质与小离子之间以及溶剂之间的相互作用等。

9.7　渗透压的测定

通过测定某一浓度的溶液渗透压，可以推算有关溶液的热力学基本数据，对于验证高分子溶液理论是很有用的。这里从三个方面进行讨论。

1. 半透膜

制备理想的半透膜是测量渗透压的关键。理想半透膜应当与溶剂或高分子不起化学反应，也不被溶解。所研究的高分子不能透过，而溶剂分子的透过率却应该很快，以便在短时间内达到平衡。半透膜的制备大多数凭经验，实验室内用得最多的是纤维素膜，有以下几类。

(1)玻璃纸膜(再生纤维素膜)　它在乙醇中完全不溶胀，而在水中却会膨胀，因此改变水和乙醇的比例就能控制膜的孔径大小。将市售玻璃纸在乙醇水溶液中浸泡一段时间即得半透膜。也可用碱溶液或 $ZnCl_2$ 溶液来处理。

(2)火棉胶膜(硝化纤维膜)　是硝化纤维的乙醇－乙醚溶液，如玻璃板上涂上薄薄一层，干燥后即得半透膜。通常可通过改变乙醇和乙醚的比例或加入少量非溶剂(水、甘油等)来调节其孔径。

(3)去硝基火棉胶　能用于有机非水溶液、制备及控制膜的孔径方法与火棉胶相似。

此外还有用细菌纤维素膜、聚乙烯醇膜、聚三氟氯乙烯膜、醋酸纤维膜等。实验表明，用这些膜测定相对分子质量在 3×10^4 以上的试样，所得数据比较可靠，相对分子质量低于 1×10^4 的，现有半透膜均不够理想。

科学界普遍认为人工半透膜的发展取决于仿生生物膜的研究。近十年来，用水溶性的高分子化合物沉积于氧化锆微孔陶瓷上，形成了不溶超

薄固态膜,膜的最基本结构和性质与生物膜相似,并具有很高的分离效率。最近用骨胶蛋白,按相同方法制得蛋白质膜具有极佳分离功能。生物膜的成功无疑为人工肾提供了极为宝贵的材料,为合成人工生物膜提供了途径。

2. 渗透压计的选用

目前使用的渗透压计不少,无论选用哪一种渗透压计,均需满足以下几点要求。

(1)到达渗透平衡的速率要快。渗透速率取决于膜的有效面积与测量渗透压的毛细管截面积间之比值大小。膜面积愈大,毛细管截面积愈小,则达到平衡时所需透过半透膜的溶剂量就愈小,而且透过的速率也快,到达平衡时间就缩短,但毛细管不宜过细,否则既易于阻塞又不易洗涤。一般以直径在 0.4mm 以上为宜。

(2)测量结果要精确,特别是温度涨落影响要小。因此要求体积小、热容量大的渗透池,以便对温度的升降起阻尼作用。但要求毛细管截面积要大一些,因为温度涨落所引起池内溶液体积变化全部由毛细管中液面位置反映出来,毛细管截面积太小会影响读数的精确性。

(3)要求结构简单,操作方便。为了测定几种浓度下的 Π 值,以求外推到零的数值,所以要求在更换溶液时应避免拆卸渗透装置。

早期使用的是囊式渗透计,膜是用胶棉液制成的直径是 1cm 的圆筒,套在一截厚橡皮管上,在膜中装满了蛋白质溶液,将一根半径极均匀的毛细管插入橡皮管上端,将渗透压计放入装有溶液的大玻璃管中,把全部装置放入恒温槽内,达到平衡后用测高仪测定毛细管内外液面高度差 h,设毛细管升高校正值是 h_c,平衡溶液密度是 ρ,则渗透压是

$$\Pi = (h - h_c)\rho g \tag{9-40}$$

目前,囊式渗透压计已用得不多,最多的是平面膜,按平面膜的位置可分为水平式膜和垂直式膜两大类。我国各实验室内曾最广泛应用钱人元等[5]人改进设计的两膜一池型,其结构见图 9-12。在池两侧铺上半透膜,用两片黄铜板夹紧,板上有许多小孔,溶液从5处注人后用水银封住毛细管口,将渗透压计放人内径为 5cm 的大试管内,观察渗透平衡时管2和管3的液柱高度差值,这就是溶液的渗透压。这种渗透计的优点是透明而且易于观察,也易于洗涤。所需溶液也仅 4 mL,同时采用了两块

半透膜，达到平衡时间也较短。

用测高仪测定液柱高度的精密度是有限的，最多只能达到 ±0.01 cm。如果能用称重法来代替测高法，那么要求质量控到 1×10^{-4}g 就很容易，这相当于截面积为 1cm 的密度为 1g/cm³ 的液体，其高度可测准到 ±0.000 1 cm，这就使精密度提高了 100 倍。图 9－13 是渗透天平示意图。此法灵敏度虽然很高，但对一些实验条件要求更为严格，温度必须控制在 ±0.005℃ 以内。

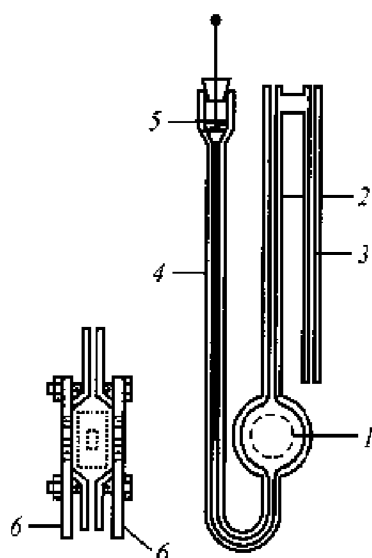


图 9－12　两膜一池型渗透压计

1—渗透池　2—毛细管　3—参比毛细管

4—注入溶液用的毛细管　5—汞

6—黄铜板

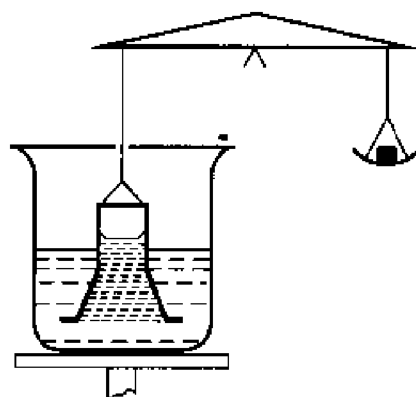


图 9－13　渗透天平示意图

3. 渗透压的测量

通常有以下三种实验方法。

(1)渗透压平衡法　将渗透压计装满溶液，然后在恒温下静置一段时间，直到毛细管中液柱达到平衡时为止，记下液柱差值，减去毛细管升高校正值就是渗透压值。此法设备简单方便，可用一系列渗透压计同时进行。其缺点是测定时间过长。

(2)升降中点法　先将溶液液面提高到距其渗透平衡值以上 Δh 处，在到达平衡过程中液面逐渐下降，记录各个时间的液柱高度，然后对时间

作图,可以得到下降曲线 B,见图 9-14。再将液面调节到液面平衡值以下 Δh 处,则在平衡过程中液面逐渐上升,得到上升曲线 A,将两曲线中对应于同一时间的点连接起来求其中点。中点水平线的液柱高度即为渗透平衡高度。

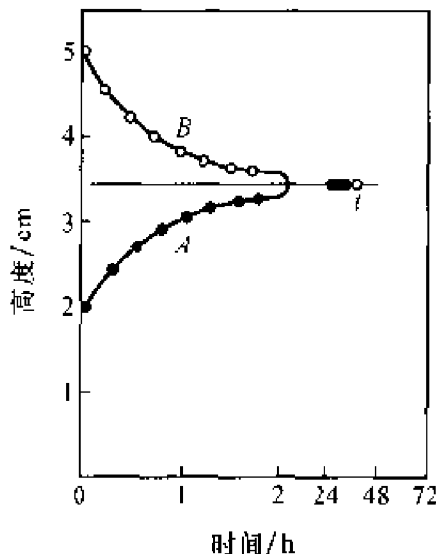


图 9-14 升降中点法测定渗透压

A—上升 B—下降

(3) 速率中点法 在溶液上面外加压力 p,使溶剂透过半透膜的速率正好等于零,这时从压强 Δh,即得渗透压。此法优点是精确度高,无需等待渗透平衡,可节省时间,其缺点是设备较复杂。

从渗透压法测得的相对分子质量是数均分子量,对未分级的高分子样品,主要反映是试样的低分子质量部分。倘若半透膜对相对分子质量较小的高分子有不同程度的渗透性,那么选用不同的半透膜,测得的 M_n 可能相差很大。

9.8 大分子溶液的光散射现象

1. 涨落现象与光散射

纯液体就有明显的光散射,产生散射的根本原因是涨落现象,这就是在部分小体积元内,某一时间的分子数比平均分子数稍多或稍少,由此造成了一个散射光源。这种涨落都是分子级水平,所以小体积元内分子密度变化不大。

溶液的光散射来自两个方面:一是溶剂的密度涨落,二是溶质的浓度涨落。溶剂的光散射部分可以用纯溶剂的光散射来校正,因此所要探讨的是溶质在溶液内涨落所引起的光散射。

把每立方厘米溶液分成 N 个体积元,每个小体积元的体积为 Δv,$\Delta v = 1/N$。令 $\Delta v \ll \lambda^4$,但每个小体积元内仍有足够多的分子,所以可以用统计方法来处理。若按溶液整体计算,小体积元内平均浓度为 c,在小

体积元内的浓度为：$c=c+\delta c$，由于浓度的涨落，δc 的数值可正可负，这种涨落是无序的。浓度的涨落引起小体积元内的极化率、折射率以及其他物理量的涨落。这里仅选择极化率 α 为代表。令 $\alpha=\alpha+\delta\alpha$ 为小体积元内平均极化率，$\delta\alpha$ 为由浓度涨落所引起的极化率变化。从式(4－34)知，对任一体积元的散射光强度为

$$i(r,\theta)=\left[\frac{\pi^2(\alpha'+\delta\alpha)^2}{2\lambda^4r^2}\right]I_0(1+\cos^2\theta) \qquad (9-41a)$$

$$(\alpha'+\delta\alpha)^2=\alpha^2+2\alpha'(\delta\alpha)+(\delta\alpha)^2$$

α'^2项的散射光强度应等于零。因为共有 N 个体积元，每个体积元浓度相等，总的散射光强因相互干涉为零，而类似于理想晶体。$\delta\alpha$ 净结果也应等于零，因为在小体积元内出现正偏差概率与出现负偏差概率相等，所以在全部 Δv 内的总散射为

$$i(r,\theta)=\left[\frac{\pi^2\,\overline{(\delta\alpha)^2}}{2\lambda^4r^2}\right]NI_0(1+\cos^2\theta) \qquad (9-41b)$$

$$i(r,\theta)=\left[\frac{\pi^2\,\overline{(\delta\alpha)^2}}{2\lambda^4r^2\Delta v}\right]I_0(1+\cos^2\theta) \qquad (9-41c)$$

$\overline{(\delta\alpha)^2}$ 表示在小体积内对 $(\delta\alpha)^2$ 的时间平均值，而 α 是温度、压力和浓度的函数，$\delta\alpha$ 可表示为

$$\delta\alpha=\left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)\delta p-\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)\delta T+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)\delta c$$

此式右边的第一和第二项与从纯溶剂引起的散射是一样的，可以略去。若小体积元是球形的，按 Clausius－Mosotti 公式 α 与 $\tilde{n}$ 有以下关系：

$$\alpha=3\Delta v\,\frac{\tilde{n}_2^2-\tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_2^2+2\tilde{n}_1^2}$$

式中，$\tilde{n}_1$ 和 $\tilde{n}_2$ 表示溶剂和溶质的折射率，若溶剂为水 $\tilde{n}_1=1$，在小体积元内的 $\tilde{n}_2$ 与 1 也相差不大，故

$$\alpha=3\Delta v\,\frac{\tilde{n}_2^2-1}{\tilde{n}_2+2}\approx\Delta v(\tilde{n}_2^2-1)$$

以 $\tilde{n}$ 代表 $\tilde{n}$，将上式对 c 微分得

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)_{T,p}=2\Delta v\tilde{n}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}$$

$$\delta\alpha=2\Delta v\tilde{n}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}(\delta c)$$

将 $\delta\alpha$ 代入式(9－41c)得

$$i(r,\theta)=\left[\frac{2\pi^2\Delta v}{\lambda^4 r^2}\cdot\tilde{n}^2\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)^2_{T,p}\right](1+\cos^2\theta)\overline{(\delta c)^2}I_0 \qquad (9-41)$$

这里$\overline{(\delta c)^2}$是$(\delta c)^2$的平均值，在小体积元内浓度涨落必然引起体积元内吉布斯函数变化，若平均浓度为 c 时的吉布斯函数为 $G(x)$，浓度为 $(c+\delta c)$ 时的吉布斯函数为 $G(x+\delta x)$，令

$$\Delta G(x)=G(x)-G(x+\delta x)$$

因涨落现象引起浓度变化极小，所以 ΔG 的数值也极小，故 ΔG 用 Taylor 级数展开，并仅取其两项，即

$$\Delta G=\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_{T,p}(\delta c)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}(\delta c)^2$$

涨落是对平衡状态所发生的偏差，故$(\partial G/\partial c)=0$，因此

$$\Delta G=\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}(\delta c)^2 \qquad (9-42a)$$

体系在平衡状态时，在小体积元内任一热力学函数与其平均值偏离的概率，就是涨落值，这种概率遵守 Boltzmann 定律：

$$W(\Delta x)\approx\exp[-\Delta G/kT]$$

所以

$$\delta c=\exp[-\Delta G/kT]=\exp\left[-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p}\frac{(\delta c)^2}{2kT}\right]$$

$(\delta c)^2$ 的平均值是

$$\overline{(\delta c)^2}=\frac{\int_0^\infty(\delta c)^2\exp(-\Delta G/kT)\mathrm{d}(\delta c)}{\int_0^\infty\exp(-\Delta G/kT)\mathrm{d}(\delta c)}$$

$$= \frac{\int_0^\infty (\delta c)^2 \exp\left[-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} \frac{\delta c}{2kT}\right] d(\delta c)}{\int_0^\infty \exp\left[-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right) \frac{\delta c}{2kT}\right] d(\delta c)}$$

积分后得

$$\overline{(\delta c)}^2 = \frac{kT}{(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p}} \tag{9-42b}$$

按吉布斯函数定义,在等温等压下:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = [-(\overline{V}_2/\overline{V}_1)\mu_1 + \mu_2] dn_2$$

式中,μ_1 和 μ_2 分别为溶剂和溶质的化学势,n_1 和 n_2 是在单元体积内溶剂、溶质的物质的量.$\overline{V}_1$ 和 $\overline{V}_2$ 分别是它们的偏摩尔体积,c 是单位体积内溶质的质量,故$(n_2/\Delta v) = (c/M)$,M 是溶质的分子质量,因此 $dn_2 = (\Delta v/M)dc$。故

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} = \frac{\Delta v}{M}\left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c}\right)_{T,p} - \frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}\right]$$

利用 Gibbs—Dühem 公式,$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$,上式就变为

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} = -\frac{\Delta v}{M}\left(\frac{n_1 \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2}{n_2 \overline{V}_1}\right)\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}$$

因为$\frac{n_2 M}{n_1 \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2} = c$, 所以 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p} = -\frac{\Delta v}{c\overline{V}_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}$

将此结果代入式(9-42b)得

$$\overline{(\delta c)}^2 = -\frac{kT}{\Delta v} \cdot c\overline{V}_1 \frac{1}{(\partial \mu_1 / \partial c)_{T,p}}$$

将此$\overline{(\delta c)}^2$ 代入式(9-41)得

$$i(r,\theta) = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 (\partial \tilde{n} / \partial c)^2 (1 + \cos^2\theta) c}{\lambda^4 r^2 [-(1/\overline{V}_1 kT)(\partial \mu_1 / \partial c)_{T,p}]} I_0 \tag{9-42}$$

要注意公式推导至此已与小体积元 Δv 无关。从式(9-30a)得溶剂的化学势 μ_1 和溶质浓度 c 之间关系为

$$-\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p} = RT\overline{V}_1\left(\frac{1}{M} + 2B_2 c + 3B_3 c^2 + \cdots\right)$$

$$-\frac{1}{\overline{V}_1 kT}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_{T,p}=N_A\left(\frac{1}{M}+2B_2c+3B_3c^2+\cdots\right)$$

式中,N_A 为阿伏加得罗常数,M 为溶质的相对分子质量,B_2、B_3…均为维利系数,式(9-42)变为

$$i(r,\theta)=\frac{2\pi^2\tilde{n}^2(\partial\tilde{n}/\partial c)^2(1+\cos^2\theta)c}{N_A\lambda^4r^2\left(\frac{1}{M}+2B_2c+3B_3c^2+\cdots\right)}I_0 \qquad (9-43a)$$

因为是稀溶液,只需取一项维利系数,故

$$i(r,\theta)=\frac{2\pi^2\tilde{n}^2(\partial\tilde{n}/\partial c)^2(1+\cos^2\theta)c}{N_A\lambda^4r^2\left(\frac{1}{M}+2Bc\right)}I_0 \qquad (9-43b)$$

适用于稀溶液的式(9-43b)是光散射的基本公式,只要溶质分子小于光波的波长就能应用,因此可用于测定溶质的分子质量。

2. 光散射测定溶质的相对分子质量

通过测定溶液的光散射,可以求出溶质的分子质量。从式(9-43)可以看出影响实验结果的因素比较多,所以引入了 Rayleigh 比 R_θ,并且把溶液的光学性质和其他常数合并成一个常数 K。

$$K=\frac{2\pi^2(\tilde{n}\,\mathrm{d}\tilde{n}/\mathrm{d}c)^2}{N_A\lambda^4},\quad R_\theta=\frac{ir^2}{I_0(1+\cos^2\theta)}$$

K 是体系的光学性质常数,波长 λ 和折射率 $\tilde{n}$ 都能通过仪器加以精确测量;$\mathrm{d}n/\mathrm{d}c$ 称为溶液的折光指数增量,在光散射测量中,它是一个重要的数据。高分子的 $\mathrm{d}\tilde{n}/\mathrm{d}c$ 值主要取决于溶剂,而与高分子化合物的结构几乎无关,但该值随波长增加稍有减小。

将 R_θ 和 K 代入式(9-43),可将其简化为

$$R_\theta=\frac{Kc}{(1/M)-2Bc}$$

或

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}+2Bc \qquad (9-44)$$

显然，以 Kc/R_θ 对 c 作图应得一直线，由截距和斜率可分别得到溶质的分子质量（或溶胶粒子的摩尔质量）和第二维利系数 B。

光散射仪的简单示意图如图 9－15 所示。光源为一汞灯，在其前放置一滤光片，提供单色辐射。大多数情况下选取 436 nm 或 546 nm 波长。样品需绝对干净，避免任何微小灰尘，因此要通过玻璃砂漏斗过滤或离心除去杂质。装样品的散射池是八角形的石英皿，平面角度分别为：0°、45°、90°、135°和 180°。散射光强度是通过一个光电倍增管测量，它以散射池为圆心任意移动，其角度是指入射光线夹角 θ，所以透射光强度就是在 0°的位置上光的强度。

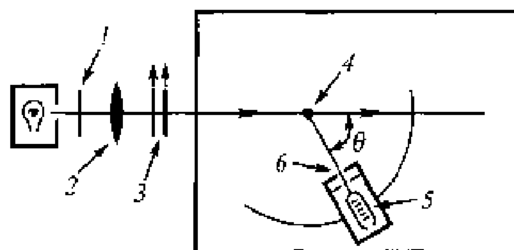


图 9－15　光散射仪示意图
1—滤光片，2—集光镜，3—光栅，4—样品，5—光电倍增管，6—光缝

3. 大分子溶液的光散射——Debye 散射理论

以上所讨论的光散射现象仅适用于分散相粒子小于光的波长。除了较小的球蛋白外，绝大多数高分子化合物都超过了光的波长，因此大分子溶液的光散射不可避免要产生干涉现象。先用图 9－16 来讨论某个粒子大于 $\lambda/20$ 时的散射光，入射光以垂直于平面（所有平面均垂直于纸面）方向前进，考察大分子上 P_i 和 P_j 两点，由于入射光的作用在这两点上产生偶极振荡，在与入射光的夹角 θ 的散射光垂直面 A 处观察，达到 A 平面的散射光有不同相位差，OP_iA 的光程小于 OP_jA 的光程，所以从 P_j 点的散射光与 P_i 点的散射光不在同一位相，这种位相差就产生光的干涉，减弱了散射光的强度。

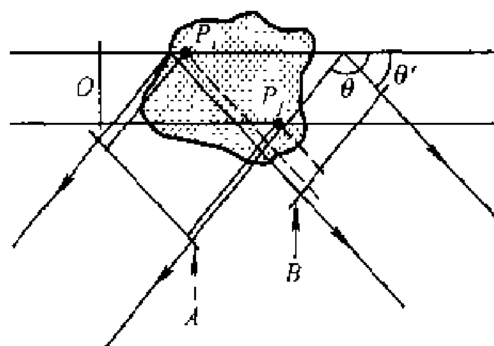


图 9－16　粒子大于 $\frac{\lambda}{20}$ 的光散射

散射光的夹角 θ 的垂直于 A 平面的参考平面 B，显然 OP_iB 和 OP_jB

之间差别要小于 OP_iA 和 OP_jA 之差。所以在 B 平面上的光干涉和散射光强度的减弱均小于 A 平面。如果在 $\theta=0$ 的平面上观察，这种位相差就不存在了，与 P_i 和 P_j 两点所在位置无关，没有干涉现象。

大分子的散射中心是多个偶极振荡，彼此都是固定的不同相振荡，不能再把各个点视为独立散射体，必须考虑这些散射中心之间的干涉，包括来自分子内所有散射点对散射光之间的干涉，还要考虑由于布朗运动对大分子散射的影响，所以问题十分复杂。这里引进一个散射函数 $P(\theta)$，其物理意义是：在 θ 角上的散射强度与粒子具有同样相对分子质量（同样个数的散射偶极），但大小与光的波长相比是无穷小时，所观察到的散射强度之比，用下式表示：

$$P(\theta)=\frac{\text{大粒子散射强度}}{\text{无干涉散射强度}} \tag{9-45}$$

$P(\theta)$ 一般小于 1，当 θ 角减小时 $P(\theta)$ 就增大，当 $\theta=0$ 时，$P(\theta)=1$。这里假设在溶液中溶质分子都是大小相等，彼此都是独立的，亦即是高分子稀溶液。

把图 9－16 画成立体三维空间示意图，如图 9－17 所示，在某个位置上有大分子，P_i 点代表大分子的某个简单散射源，可以想象在整个大分子体积内这种散射源很多，对于链型高分子很自然会选择一个链节代表一个散射源。在为数众多的散射源中，任意选择 O 点作为参考点，并以它作为原点。在 O 点作一平面，令入射光正好垂直于此平面，在 θ 角处观察光的散射。令 $\vec{a}$ 和 $\vec{b}$ 分别代表在 O 点上入射光和散射光的矢量，两矢量的夹角为 θ，光程之差为 $\vec{a}-\vec{b}$，因为是等腰三角形 $|a|=|b|$，可以得到 $\vec{c}$：

$$\vec{a}-\vec{b}=2\vec{c}\sin\frac{\theta}{2} \tag{9-46a}$$

从入射平面 Ⅰ 到观察点的光程为：$d_1+(D-d_2)$，D 是平面 Ⅱ 到观察点的距离，在图 9－17 中画出各项意义。令 $\vec{r}_i$ 为 O 点到 P_i 点的矢量，d_1 是 $\vec{r}_i$ 在 $\vec{a}$ 上的投影，d_2 是 $\vec{r}_i$ 在 $\vec{b}$ 上投影。即 $d_1=\vec{r}_i\cdot\vec{a}$，$d_2=\vec{r}_i\cdot\vec{b}$。故光从 O 点达到观察点的距离为

$$\Delta_i=D+\vec{r}_i\cdot(\vec{a}-\vec{b})=D+2(\vec{r}_i\cdot\vec{c})\sin\frac{\theta}{2} \tag{9-46b}$$

不同散射点将有不同的 Δ_i，各点的 Δ_i 差值是产生位相差的原因。对于第 i 个点上散射，若只考虑电向量，同时把这个点作为原点，则

$$E_i = K\cos 2\pi(\nu t - \Delta_i/\lambda)$$

λ 为光的波长，ν 为其频率，若有 z 个散射点，则总散射可表示为

$$E_s = \sum_{i=1}^{z} E_i = K\sum_{i=1}^{z}\cos 2\pi(\nu t - \Delta_i/\lambda)$$

散射光强应为整个周期的 E_s^2 平均值，因此得

$$i_\theta = K\nu\int_{t=0}^{1/\nu}\left(\sum_{i=1}^{z}\cos A_i\right)^2 \mathrm{d}t$$

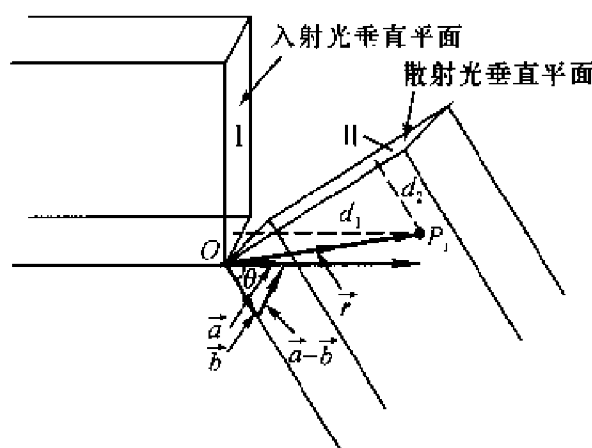


图 9－17　大分子中只考虑一点 P_i 的立体散射示意图

式中，$A_i = 2\pi(\nu t - \Delta_i/\lambda)$，经计算

$$\left(\sum_{i=1}^{z}\cos A_i\right)^2 = \left(\sum_{i=1}^{z}\cos A_i\right)\left(\sum_{j=1}^{z}\cos A_j\right)$$

$$= \sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\cos A_i\cos A_j$$

$$= \sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\left[\frac{1}{2}\cos(A_i - A_j) + \frac{1}{2}\cos(A_i + A_j)\right]$$

故

$$i_\theta = K\nu \int_{t=0}^{1/\nu} \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{z} \left\{ \frac{1}{2}\cos 2\pi(\Delta_i - \Delta_j)/\lambda + \frac{1}{2}\cos 2\pi[2\nu t - (\Delta_i + \Delta_j)/\lambda] \right\} dt$$

其中与时间有关项的积分为零。

$$i_\theta = K \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{z} \cos 2\pi(\Delta_i - \Delta_j)/\lambda$$

如果是小粒子的散射，任意 i 和 j 两点的$(\Delta_i - \Delta_j)$比 λ 要小得多，即 $\Delta_i - \Delta_j \approx 0$，故 $\sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{z} 1 = z^2$，没有干涉的散射光强为 i'_θ，$i'_\theta = K(z)^2$，根据$P(\theta)$的定义得

$$P(\theta) = \frac{i_\theta}{i'_\theta} = \frac{1}{z^2} \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{z} \cos 2\pi(\Delta_i - \Delta_j)/\lambda$$

$\Delta_i - \Delta_j$ 可用矢量来表示，将式(9－46b)代入：

$$P(\theta) = \frac{1}{z^2} \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{z} \cos \frac{4\pi}{\lambda}\sin \frac{\theta}{2}[(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\cdot\vec{c}]$$

又令 $h \equiv \frac{4\pi}{\lambda}\sin \frac{\theta}{2}$，$(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$用 $\vec{r}_{ij}$来代替：

$$P(\theta) = \frac{1}{z^2} \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{z} \cos h(\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c}) \qquad (9-46c)$$

以上结果适用于所有质点均在固定情况下的散射，实际上粒子都有布朗运动，如要研究布朗运动对粒子在各个方向上散射影响，可以先固定 $\vec{c}$，然后研究 $\vec{r}_{ij}$在任意转动下的结果，就相当于质点任意方向的散射。于是就得到各种可能的方向上 $P(\theta)$的平均值。若 $\vec{c}$和 $\vec{r}_{ij}$之间夹角为 α，则 $\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c} = r_{ij}\cos\alpha$。

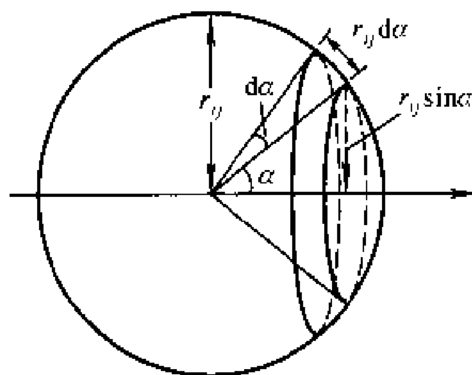


图 9－18　环形带的概率与 $r_{ij}\sin\alpha$ 关系图

由图 9－18 可见，α 和 $\alpha + \mathrm{d}\alpha$

之间环形带的概率数值正比于$2\pi r_{ij}\sin\alpha d\alpha$，故

$$\overline{\cos h(\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c})}=\frac{\int_0^\pi \cos(hr_{ij}\cos\alpha)2\pi r_{ij}\sin\alpha d\alpha}{\int_0^\pi 2\pi r_{ij}\sin\alpha d\alpha}=\frac{\int_0^\pi \cos(hr_{ij}\cos\alpha)\sin\alpha d\alpha}{\int_0^\pi \sin\alpha d\alpha}$$

$$=\frac{\int_0^\pi \cos(hr_{ij}\cos\alpha)d(hr_{ij}\cos\alpha)}{\int_0^\pi \sin\alpha d(\alpha hr_{ij})}$$

$$\overline{\cos h(\vec{r}_{ij}\cdot\vec{c})}=\frac{\sin(hr_{ij})}{hr_{ij}} \tag{9-46d}$$

方向无序的散射粒子的 $P(\theta)$应为

$$P(\theta)=\frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}\frac{\sin(hr_{ij})}{hr_{ij}} \tag{9-46}$$

此式对于偏振光和非偏振光都是适合的，z 是分子内的散射中心数，也可以作为链节数(或原子数)。r_{ij}是任何一对 i 和 j 中心的距离。为取其极限形式，用 Taylor 级数来代表 $\sin x/x$，得下列展开式：

$$\frac{\sin hr_{ij}}{hr_{ij}}\approx 1-\frac{(hr_{ij})^2}{3!}+\frac{(hr_{ij})^4}{5!}+\cdots \tag{9-47a}$$

当 $h\to 0$，或 $r_{ij}\to 0$ 时，式(9-47a)等于 1，所以由式(9-46)得

$$P(\theta)\approx\frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}1=\frac{1}{z^2}\cdot z^2=1$$

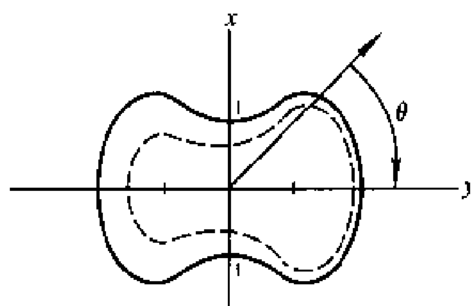


图 9-19　在 xy 平面上的散射强度
(粗线表示 Rayleigh 散射强度，虚线是大粒子散射情况，两者都是 θ 的函数)

所以在角度 θ 很小，波长 λ 很长或粒子间距 r_{ij}很小的情况下，大分子的散射可接近于 Rayleigh 散射。由图 9-19 可以看到，当 $\theta=0$ 时，散射光的前向光没有位相差，当 θ 大于零时，$P(\theta)$总是小于 1，就是说在这些方向上一个伸展的大粒子散射强度总是小于紧密的同分子质量小粒子。所以高分子溶液

的散射强度，根据 $P(\theta)$的定义，只要把 $P(\theta)$乘上式(4－38)的 Rayleigh 散射表示式，即得图 9－19 中的虚线，它表示大分子在各个角度上的散射。

4．光散射测定高分子的相对分子质量

如果要确定分子大小与光散射强度的关系，为了方便，只考虑式(9－46)中的前两项，因而

$$P(\theta)=\frac{1}{z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}1-\frac{h^2}{6z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}r_{ij}^2 \tag{9-47b}$$

此式右边第一项为 1，第二项中存在一个大分子平均回转半径 R_G 的因素，由式(9－14)可知：

$$R_G^2=\frac{1}{2z^2}\sum_{i=1}^{z}\sum_{j=1}^{z}r_{ij}^2$$

所以由式(9－46)及式(9－47a)得

$$P(\theta)=1-\frac{h^2R_G^2}{3}+\cdots=1-\frac{16\pi^2R_G^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots \tag{9-48}$$

在推导过程中没有给高分子的形状作任何规定，所以光散射还能得到回转半径的数值。

因为大分子的实际溶液的散射依赖于测定角度、距离以及溶液浓度，所以引入了 Rayleigh 比 R_θ，在计算时就比较方便。按 $P(\theta)$的实际意义，Rayleigh 比为

$$R_\theta(\text{实验测得})=P(\theta)\times R_\theta(\text{无干涉})$$

所以式(9－44)应改写为

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{P(\theta)}\left(\frac{1}{M}+2Bc\right) \tag{9-49}$$

若 $\theta\to0$，在式(9－48)中取两项已足够，即

$$P(\theta)=1-\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2}$$

因为 $x\ll1$，故 $1/(1-x)\approx1+x$，所以

$$\frac{1}{P(\theta)}=1+\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2}$$

因此由式(9－49)可得到下列近似式：

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\left(1+\frac{16\pi^2R_G^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right)\left(\frac{1}{M}+2Bc\right) \qquad (9-50)$$

这是大分子相对分子质量与散射光强关系式，所以通过测定散射光强就能获得相对分子质量 M。但是这里需要两个外推值，即角度 θ 和浓度 c 都要外推到零。Zimm 解决了这个问题，他在一张图内运用两种外推以求得 M，此法称为 Zimm 法。见图 9－20，这张图通常称为 Zimm 图。

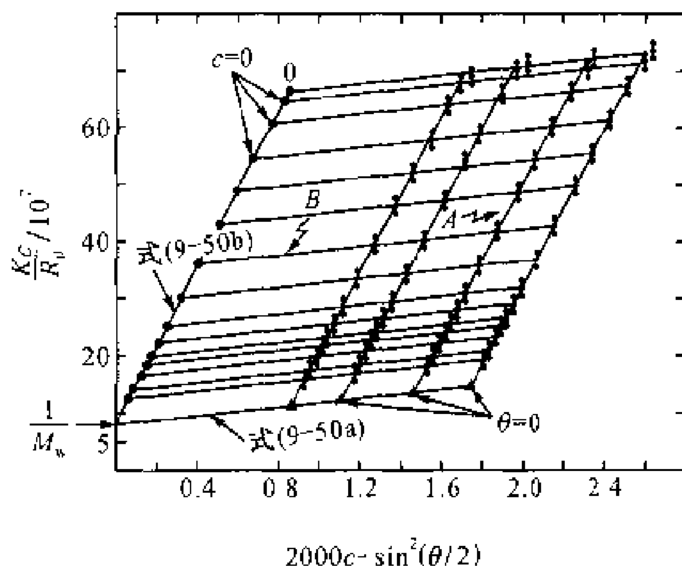


图 9－20　硝化纤维在丙酮溶液中的 Zimm 图[6]

以 Kc/R_θ 对 $\sin^2(\theta/2)+kc$ 作图，k 是任意常数，为作图方便取 $k=2000$。在每一个指定的 c 和 θ 值下，在光散射仪内就能测得一个相应的 R_θ，同时在横坐标上标出 $\sin^2(\theta/2)+kc$ 的一段距离，再从所得到的 R_θ 在纵坐标上找出其位置。现在先固定某一浓度，得到高分子溶液在不同角度的散射光，相应地可有一系列 R_θ 值，将此一系列数据在图上排列，将得到线 A，几个浓度就有几条相互接近于平行线 A。当 θ 趋近于零时的散射，在图中也可相应地得到一条线，在图中已标明，代表这个样品的各个浓度在零角度上的散射，按式(9－50)，这条线的方程式是

$$\frac{Kc}{R_\theta}\Big|_{c=0}=\frac{1}{M}+2Bc \qquad (9-50a)$$

从这条线的截距和斜率就可求得 M 及 B。

如果选择某一散射角，按上述步骤测定不同浓度下的数据，求得一系列点并把这些点组成线 B，外推到 $c=0$ 处点；这代表一定 θ 值时，当 $c\to 0$ 时的 Kc/R_θ 值。按式(9-50)，系列浓度接近零的点所组成的曲线方程式为

$$\frac{Kc}{R_\theta}\Big|_{c=0}=\frac{1}{M}\left\{1+\frac{16\pi^2}{3}\frac{R_G^2}{\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right\} \qquad (9-50b)$$

由此式的截距可求得相对分子质量 M，由斜率求出平均回转半径 R_G。用光散射法所求得高分子分子质量是重均分子质量，R_G 为 z 均值。当 c 接近于零时，由式(9-49)得

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{P(\theta)}\cdot\frac{1}{M} \qquad (9-51a)$$

若共有 i 种分子质量组成的高分子，R_θ 应当是每个组成的贡献总和，所以式(9-51a)可写成：

$$R_\theta=K\sum_i M_ic_iP_i(\theta) \qquad (9-51b)$$

已知 $Kc=K\sum_i c_i$，将式(9-51a)进行变换可得到

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{\sum_i c_i}{\sum_i M_ic_iP_i(\theta)}$$

$$=\sum_i c_i\Big/\left[\sum_i M_ic_i-\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\sum_i M_i(R_G)_i^2c_i\right] \qquad (9-51c)$$

若令

$$\langle R_G^2\rangle_z=\frac{\sum_i M_ic_i(R_G)_i^2}{\sum_i M_ic_i}=\frac{\sum_i n_iM_i^2(R_G)_i^2}{\sum_i n_iM_i^2}$$

式中，n_i 为 i 种分子的物质的量，故式(9-51c)为

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M_W}\left(1+\frac{16\pi^2\langle R_G^2\rangle_z}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right) \tag{9-52}$$

表 9-4 是由光散射法所求得的 M 和 R_G 值，显然 R_G 值依赖于分子形状和大小。如果保留式(9-48)的高次项，则散射关系将更明显地依赖于大分子形状。

表 9-4　光散射的代表性数据

样　品	$\overline{M_W}$	R_G/nm
肌球蛋白	4.93×10^5	46.8
聚苯乙烯	3.2×10^6	49.4
DNA	4×10^6	117.0
烟草花叶病毒	39×10^6	92.4
溶菌酶	1.41×10^4	1.52

9.9　高分子溶液的粘度

高分子溶液具有高粘性，这是它的主要特征之一。产生高粘性的原因主要是：(1)高分子化合物的分子所占体积很大，阻碍了介质的自由移动；(2)高分子的溶剂化作用束缚了大量的“自由液体”，特别是在良溶剂这个影响尤为显著；(3)高分子之间的相互作用，这一点在浓度稍大时更明显。由于这些因素高分子溶液常表现出高粘性及较强的结构粘度。高分子溶液产生高粘性的三种因素中(1)、(3)两项与高分子溶液的浓度有关，若浓度趋近于零，其影响也将接近于消失。这里仅介绍稀溶液情况下的粘性，即主要讨论第二项因素。

高分子化合物一般都有它的良好溶剂，其溶剂化能力使部分溶剂附在高分子链上，作为高分子的一部分一起流动。也有部分溶剂因粘附力不强，在一定流速下脱离高分子变成自由分子。

对于稀溶液，设某种高分子的溶剂化因子为 δ_1，它表示与每克子的高分子化合物溶剂化的溶剂克数。若为两组分体系，即只有溶质和溶剂，高分子的相对分子质量为 M，每个水化粒子的质量为 m_h，则

$$m_h=M(1+\delta_1)/N_A \tag{9-53}$$

若体系内含有 g_1 克溶剂，g_2 克高分子化合物。溶剂的比容是随溶

剂与高分子结合的紧密程度而改变,若 v_1^0 是纯溶剂的比容,v_1 是与高分子结合以后各种溶剂化分子的平均比容,v_2 为高分子粒子的各个部位的平均比容,那么每个高分子粒子的体积为

$$v_h = M(v_2 + \delta_1 v_1)/N_A \qquad (9-54a)$$

其实 δ_1 包括两个部分,即紧密结合的溶剂与外层疏松的溶剂,外层溶剂与纯溶剂的比容相差不大,所以总体积 V 应为

$$V = g_2 v_2 + g_2 \delta_1 v_1 + (g_1 - g_2 \delta_1 v_1^0)$$

式中,$g_2\delta_1$ 表示参与高分子溶剂化的溶剂质量,若是稀溶液,δ_1 可作为与浓度无关的常数,将上式微分就可以得到溶质的偏比容:

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial g_2}\right)_{T,p,g_1} = v_2 + \delta_1 v_1 - \delta_1 v_1^0$$

将上式代入式(9-54)得

$$v_h = \frac{M}{N_A}(v_2 + \delta_1 v_1^0) \qquad (9-54b)$$

此式右边各个数值似乎都可以通过实验求出,好像求得 v_h 值并不困难。但事实上并非如此,作为溶剂化效率量度的参数 δ_1 很难得到准确结果。同一样品的几种实验结果往往相差很大,所以很难把 δ_1 作为定值。

若高分子溶液由 i 种组分混合而成,那么

$$v_h = \frac{M}{N_A}\left(\bar{v}_2 + \sum_i \delta_i \bar{v}_i^0\right) \qquad (9-54c)$$

式中,$\bar{v}_i^0$ 表示在混合溶剂中各组分的偏比容,δ_i 是独立变数。

以上讨论的溶剂化“粒子”是作为刚性粒子处理,粒子的溶剂化量是很大的,约为高分子的 100 倍以上,所以 $\delta_1 v_1^0 \gg v_2$。但是尽管溶剂化数量很大,仍希望在受束缚的溶剂与自由流动溶剂之间有明确的分界面。最普遍方法是利用 Einstein 公式(8-4)来求出体积分数,然后估算溶剂化的程度。可是大部分高分子都是线型结构,离 Einstein 公式的要求相差太远。为了便于讨论,有人提出一个流体力学等效圆球模型,把高分子所占有体积改为在流动时相似于一个球形体积,两者的流体力学性能相同,当然这是一个理想圆球,它的半径为 R_e,这个 R_e 与高分子的回转半径有关,令

$$R_e = \xi R_G \tag{9-55}$$

ξ 是一个参数，等效圆球的质量分布是均匀的。线型高分子可以有各种构型，但是它有一个平均构型，从它流动的阻力系数 f 就能得到等效圆球的半径 R_e：

$$f = 6\pi\eta_0 R_e \tag{9-56}$$

其实，一个高分子链型的构象与球形相比实在相差太大，很难令人信服。所以 Kirkwood 把高分子链当作一串项链珠处理，每个链节作为一个圆珠，圆珠一个接一个连成一串，求出各种构象的平均阻力系数。用流体力学计算的结果如下：

$$f = \frac{(3\pi^{1/2}/8)6\pi\eta_0 R_G}{1 + 9\pi^{3/2}\eta R_G/4z\xi} \tag{9-57a}$$

式中，z 是链节数，ξ 是每个链节的阻力系数，此式看来十分复杂，其实计算起来却很方便，因为 z 很大，至少是 10^3，所以分母中第二项可以略而不计。

$$f = \left(\frac{3\pi^{1/2}}{8}\right)6\pi\eta_0 R_G - 0.665\times 6\pi\eta_0 R_G \tag{9-57b}$$

与式(9－56)相比得

$$R_e = \left(\frac{3\pi^{1/2}}{8}\right)R_G = 0.665\ R_G \tag{9-58}$$

R_G 与 R_e 之间没有考虑溶剂的作用，以及理想溶液的限制。所以，将式(9－55)的 ξ 看作经验系数是比较合适的。

以上各方程式只适用于稀溶液，它们均不考虑溶质之间相互作用，对于浓度稍高的溶液，可以由 Einstein 公式得出经验公式：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \nu_1\phi + \nu_2\phi^2 + \nu_3\phi^3 + \cdots \tag{9-59a}$$

式中，η 为溶液粘度，η_0 为纯溶剂粘度，η_r 为相对粘度。ν 等为常数，令 η_{sp} 为比粘度，它的定义是 $\eta_{sp} = \eta_r - 1$，故

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \nu_1\phi + \nu_2\phi^2 + \cdots \tag{9-59b}$$

式中，ϕ 是体积分数，但使用时很不方便，习惯上用质量浓度 $c(g \cdot mL^{-1})$ 来表示，令 v_2 为溶质的比容 $\phi = v_2 c$

$$\eta_{sp} = \nu_1 v_2 c + \nu_2 v_2^2 c^2 + \cdots \qquad (9-59c)$$

$$\eta_{sp}/c = \nu_1 v_2 + \nu_2 v_2^2 c + \cdots \qquad (9-59)$$

η_{sp}/c 为单位浓度的比粘度，称为比浓粘度。为消除溶质间的相互作用，令 $c \to 0$：

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \qquad (9-60)$$

式中，$[\eta]$称为特性粘度，它与浓度的表示方式有关。现在国际上规定浓度以每毫升中所含克数来表示。由于浓度趋近于零，消除了溶质之间相互作用，$[\eta]$的数值完全由高分子和溶剂的性质所决定。

Huggins 根据实验得到了稀溶液中$[\eta]$和 η_{sp}/c 的关系式为

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \qquad (9-61a)$$

此式为一线性方程式。而 Kraemer 提出 $\ln(\eta_r/c)$与 c 也是直线关系：

$$\ln(\eta_r/c) = [\eta] - k_K[\eta]^2 c \qquad (9-61b)$$

当 $c \to 0$ 时，以上两式的极限值均是$[\eta]$，交点应在同一点上，见图 9-21。所以，在不同浓度下测定高分子溶液的粘度，以 η_{sp}/c 或 $\ln(\eta_r/c)$为纵坐标，以 c 为横坐标作图，用外推法可以得到特性粘度$[\eta]$，如图 9-21 所示。

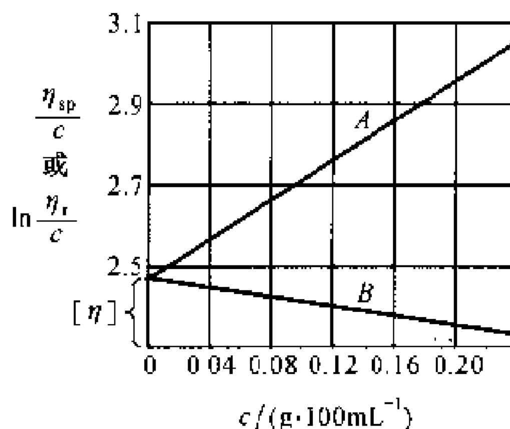


图 9-21　聚苯乙烯/苯溶液的粘度和浓度的关系

A—η_{sp}/c　B—$\ln\eta_r/c$

由于大分子溶于水后，其亲水基周围吸附了大量水分子，使其具有较大的水动力学体积，致使流动阻力大，宏观上表现出较高的粘度。如果大分子链上同时带有电荷（即聚电解质），静电斥力促使大分子链伸展，而且荷电聚离子在溶液中会吸引异性离子和极性水分子，形成扩散双电层，不仅

溶液的粘度很高，而且会出现电粘效应，即随大分子浓度减小，溶液粘度反而增加。此时，溶液的粘度不符合 Huggins 方程[8]，也就不能通过式(9－61)求[η]。

高分子溶液的粘度依赖于多种因素，凡能引起大分子结构和形态变化的因素都会影响溶液的粘度。除了高分子本身的因素外，添加剂（如无机电解质、表面活性剂和大分子化合物等）也显著影响溶液的粘度。通常，无机盐的加入会显著降低溶液的粘度，因为水化能力很强的无机离子会夺取大分子链周围的水化水，使大分子链卷缩。对于聚电解质溶液，低分子电解质不仅会抑制大分子链上反离子的解离，使其有效电荷减少，而且会压缩扩散双电层，破坏水化膜，从而导致大分子溶液的粘度显著降低，且电粘效应消除[4]。

不同结构的高分子相互混合使体系的粘度发生异样的变化，例如聚乙烯吡咯烷酮可以导致水解聚丙烯酰胺水溶液的粘度显著升高[10]，却使羟乙基纤维的粘度降低，所以利用高分子之间的复合原理[10]，制备具有超分子结构的体系，以满足体系抗盐等特殊需要。

温度对高分子溶液的粘度也有显著影响，Andrade 总结了分子间不发生缔合时溶液的表观粘度与温度的关系为 $\eta_a = A\exp(E_D/RT)$，其中 E_D 是粘流活化能，它表示固定切速时，使一个大分子链克服周围分子对其的作用力而变换位置所需要的能量。Andrade 公式表明，温度升高体系的粘度下降。大多数高分子溶液的粘度符合此规律，由于高分子之间易发生相互缠结，因而以表观粘度的对数与体系的热力学温度之倒数对绘，得不到良好的直线[7]。

高分子溶液粘度研究的最简单的应用是测定大分子的相对分子质量[8]，这是与[η]的物理意义直接相关的。由式(9－59)及式(9－60)可得

$$[\eta] = \nu_1 v_2 \tag{9-62a}$$

若每个高分子的体积是 v_h，则 $v_2 = v_h N_A / M$

$$[\eta] = \nu v_h \frac{N_A}{M} \tag{9-62b}$$

如果是水化的刚性大分子，由式(9－54a)得

$$[\eta] = \nu(\bar{v}_2 + \delta_1 v_1^0)$$

链型高分子往往用等效圆球体来处理，令 $v_h = \frac{4}{3}\pi\xi^3 R_G^3$，因为是球

形,令 $\nu=2.5$,从式(9-62b)及式(9-16b)得

$$[\eta]=\frac{10\pi N_A}{3M}\xi^3R_G^3=\frac{10\pi N_A\alpha^3\beta^3\xi^3M^{1/2}}{3(6M_0)^{3/2}}$$

将所有常数代入得

$$[\eta]=6.308\times10^{24}\xi^3R_G^3/M=4.291\times10^{23}\frac{\alpha^3\beta^3\xi^3}{M_0^{3/2}}\cdot M^{1/2}\qquad(9-62)$$

在式(9-62)中除 α 外其他各项与相对分子质量 M 无关。对于某指定体系而言在 θ 条件下,$\alpha=1$,其它各项都是常数,故

$$[\eta]=KM^{1/2}\qquad(9-63)$$

此式表示任何一种高分子溶液,只要在 θ 条件下,溶剂性质与 K 无关。即用任何溶剂时,其溶液均符合式(9-63)关系,此结果已为实验所证实。

一定温度下,高分子溶液的相对分子质量与其特性粘度之间的关系为

$$[\eta]=KM^a\qquad(9-64)$$

式(9-62)中的 β 和 ξ 等与相对分子质量无关,已并入 K 中。α 与高分子的相对分子质量和溶剂性质有关,在良溶剂中,a 值较大,但不会超过1,通常在0.5到0.8之间。在 θ 条件下,a 值最小,约为0.5。表9-5列

表9-5　高分子的特性粘度和相对分子质量关系 $[\eta]=KM^a$

高分子化合物	溶　剂	K	a
聚苯乙烯	苯　25℃	9.5×10^{-3}	0.74
	甲苯　25℃	1.7×10^{-2}	0.69
	丁酮　25℃	3.9×10^{-2}	0.58
	环己烷　34℃	8.1×10^{-2}	0.50
聚异丁烯	环己烷　30℃	2.6×10^{-2}	0.70
	苯　60℃	2.6×10^{-2}	0.66
	苯　24℃	8.3×10^{-2}	0.50
天然橡胶	甲苯　25℃	5.0×10^{-2}	0.67
醋酸纤维直链淀粉	丙酮　25℃	9.0×10^{-3}	0.90
	$0.33\ mol\cdot L^{-1}KCl(aq)$ 25℃	0.113	0.50
	二甲基亚砜 25℃	3.06×10^{-2}	0.64
聚-γ苯甲基-左旋谷氨酸盐	二氯乙酸 25℃	2.78×10^{-1}	0.87
	二甲基甲酰胺 25℃	1.4×10^{-7}	1.75

出了几种常见高分子化合物溶液的 K 和 a 值。可见大多数 a 值确实在 0.5 到 0.8 之间，只有醋酸纤维丙酮溶液和聚 - γ 苯甲基 - 左旋谷氨酸盐的 a 值有些偏高，可能是由于这两种高分子在这几种溶剂中过于僵硬，不能自由转动所致。

利用式(9-64)可见，通过测定溶液粘度即可求得高分子的相对分子质量，这是测定高分子相对分子质量最简单、最常用的方法，但还必须有 a 和 K 的数值。在实际使用时这些数据只要查表就能得到，表中的 a 和常数 K 是前人工作的结果。如果在表中查不到，那就要用其他实验方法求出。要得到某一高分子溶液的 a 和 K 值先要对它进行分级，将它分成若干分子质量不同的级分，然后用其他测定相对分子质量的方法测得各级分的平均分子质量 M，并测定每一级的 $[\eta]$。在恒温条件下，用 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M$ 作图，得一直线，其斜率为 a，截距是 $\lg K$，从而求得常数。所以表中的 a 和 K 的数据还应当注明是用什么参比方法得来的。

通常的高分子样品是不分级的，所以用粘度法测定这类样品所得到的是复杂的平均值。若相对分子质量是 M_i，浓度是 c_i，从式(9-64)得

$$\frac{\eta_{sp}}{c_i}=[\eta_i]=KM_i^a \tag{9-65a}$$

或

$$\eta_{sp}=[\eta_i]c_i=KM_i^a c_i \tag{9-65b}$$

$[\eta_i]$是相对分子质量 M_i 的特性粘度，因为是同系物，a 和 K 与相对分子质量无关。在溶液中各种分子质量的溶质对特性粘度的贡献是加和性的。因此从式(9-65b)可得

$$[\eta]=\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=K\frac{\sum_i M_i^a c_i}{\sum_i c_i}$$

式中 $\Sigma c_i=c$，令 $\overline{M}_\eta$ 是粘均分子量，定义是

$$\overline{M}_\eta=\left(\frac{\Sigma M_i^a c_i}{\Sigma c_i}\right)^{1/a} \tag{9-65c}$$

所以

$$[\eta]=K(\overline{M}_\eta)^a \tag{9-65}$$

从粘均分子质量的定义可知，当 $a=1$ 时，$M_\eta=\overline{M}_w$，当 $a<1$ 时，$\overline{M}_n<\overline{M}_\eta<\overline{M}_w$。大多数高分子溶液符合后者关系。在一定的相对分子质量分布范围内，高分子的 $\overline{M}_\eta/\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n/\overline{M}_\eta$ 的比值不随相对分子质量而变，所以式(9－65)又可写成：

$$[\eta]=K_1(\overline{M}_n)^a=K_2(\overline{M}_w)^a \tag{9-66}$$

K_1 和 K_2 都是不同的常数，只要知道常数后，即使是多分散体系也能用粘度法求得数均分子量和重均分子量。

对高分子溶液粘度的研究不仅可用于大分子相对分子质量的测定，由于高分子溶液粘度的变化强烈地依赖于高分子的结构、形态及分子的扩张程度，所以，对高分子溶液粘度的研究可以了解高分子在溶液中的尺寸、形态变化、支化度以及高分子与溶剂之间的相互作用等信息。例如，通过测定高分子溶液的特性粘度[η]，据此与均方根末端距之间的关系可求得不同溶剂中高分子的均方根末端距[11]；通过比浓粘度与溶液浓度的关系可以了解大分子链上的荷电状况[11]。

9.10 超离心场下的大分子沉降[12]

超离心技术对大分子溶液有特殊重要地位，因为它不仅可以测定相对分子质量，还可以分离、提纯、并测定其他物理化学性能，特别是天然大分子有机物，其组成十分复杂，性能又很不稳定，只有用超离心技术才能进行分析和分离。所以有人认为超离心机的出现标志着分子生物学的开端，这种看法是很有根据的。

1. 沉降速率法

在离心场作用下的大分子质量应当包括本身的质量和溶剂化后的溶剂质量。令它的全部质量为 m_h，体积是 v_h，在离心场下每个大分子所受的力为 $m_h\omega^2 r$，ω 是角速度，r 是大分子离旋转中心的距离，如考虑浮力，则对大分子的净作用力为

$$F=\omega^2 r(m_h-\rho_0 v_h) \tag{9-67}$$

从式(9－53)和式(9－54a)中消去 m_h 和 v_h，因为 $v_1^0=1/\rho_0$，所以上

式变为

$$F=\left(\frac{M}{N_{A}}\right)\omega^{2}r(1-\bar{v}_{2}\rho_{0}) \tag{9-68}$$

式中，M 是大分子的相对分子质量，不包括溶剂化的溶剂，N_A 是阿伏加德罗常数，$\bar{v}_2$ 是溶质在此溶液里的偏比容。在离心场下大分子的运动速度为

$$u=\left(\frac{M}{N_{A}f}\right)\omega^{2}r(1-\bar{v}_{2}\rho_{0}) \tag{9-69}$$

式中，f 是运动时的阻力系数，式(9－69)是在无限稀释情况下的关系式。如在某一浓度下的沉降，可用 ρ 代替 ρ_0。按式(4－26)沉降系数 S 的定义，则

$$S=\frac{u}{\omega^{2}r}=\frac{M(1-\bar{v}_{2}\rho)}{N_{A}f} \tag{9-70}$$

显然 S 与分子形状及其大小有关，与实验条件无关。如果溶液中大分子的相对分子质量相同，那么在离心力场作用下，大分子下降速率相同，所以有一均匀移动的界面，界面移动速率为 u，通过式(9－70)即可求得大分子的相对分子质量。

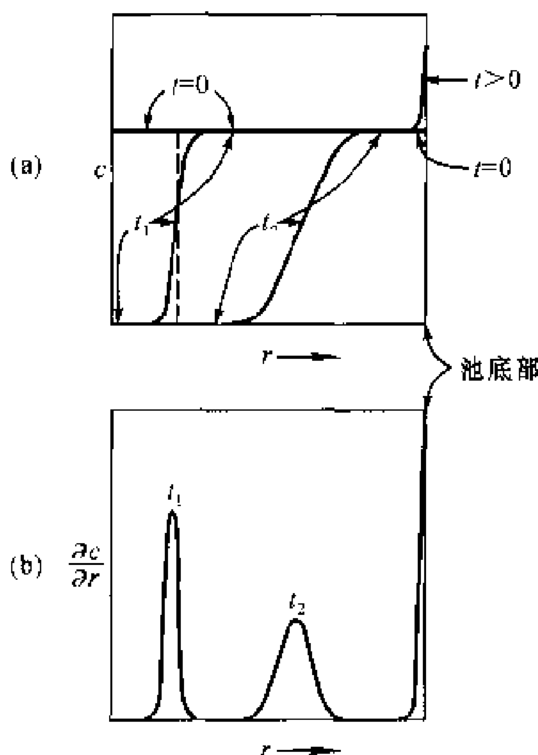


图 9－22　沉降时的浓度和浓度梯度在沉降管中的位置

（实线是实际存在的界面；虚线是不考虑扩散作用计算所得的界面）

通常用溶液折光率的变化来求得界面移动速率，如图 9－22(a)，是以浓度 c 为纵坐标，距离 r 为横坐标，表示在不同时间的浓度分布情况，图(b)是以浓度梯度与距离 r 作图，因为在界面上浓度差别最显著，用$\partial c/\partial r$ 作图能得到比较精确的界面位置。令 r_H 表示界面位置，则

$$u=\frac{\mathrm{d}r_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t}, S=\frac{1}{r_{\mathrm{H}}\omega^2}\frac{\mathrm{d}r_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t} \tag{9-71a}$$

积分得

$$S\omega^2 t=\ln r_{\mathrm{H}}+\text{常数} \tag{9-71b}$$

以 t 与 $\ln r_{\mathrm{H}}$ 作图，由斜率可求得沉降系数 S，再代入式(9－70)，就可以求得大分子的相对分子质量 M。但是其中 $\bar{v}_2$ 和 ρ 都必须通过其他实验方法得到。如果是用折射率来测定界面移动速率，则图中纵坐标可改为 $\mathrm{d}\tilde{n}/\mathrm{d}r$。

从宏观现象来讨论超离心沉淀的各种因素，不讨论个别粒子的质量和体积，而是从每摩尔溶质的沉降力考虑，这样就可以避免测不准确的溶剂化等因素。若 M 代表溶质相对分子质量，则沉降力为 $M\omega^2 r$。假定讨论的是两组分体系，J 是单位时间内流过单位面积的物质的量。那么最简单的描述溶质的公式可以写成：

$$J=LM\omega^2 r-L'\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_T \tag{9-72a}$$

式中，μ 是化学势，因为溶质分子彼此性质上是等同的，影响 J 数值的也仅为机械力，所以

$$L=L'=\frac{c}{N_{\mathrm{A}}f} \tag{9-72b}$$

式中，c 是浓度(mol/cm^3)，f 是单个粒子的阻力系数。而浓度在离心力场下随 r 而变，所以在恒温下化学势是

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_T=\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{c,T}\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_T+\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{p,T}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \tag{9-73}$$

已知

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{c,T}=\overline{V}=M\bar{v}_2$$

式中，$\overline{V}$ 是溶质的偏摩尔体积，$\bar{v}_2$ 是它的偏比容。在离心液柱上任意一点，它距离心轴为 r，在这一点上的静压力为 $p=p_{\mathrm{a}}+\omega^2(r^2-a^2)\rho/2$。$p_{\mathrm{a}}$ 是液面上的静压力，a 是液面离轴心的距离，ρ 是溶液的密度。这类似与重力场中的静液压，故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_T = \omega^2 r\rho$$

已知 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT\ln a_i$。$a_i$ 是第 i 种物质的活度，它与浓度的关系：$a_i = 1\,000\ c_i y$。c_i 是 i 种物质的浓度($\mathrm{mol/cm^3}$)，y 是活度系数，则

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_T = \frac{RT}{c}\left(1 + c\frac{\partial \ln y_2}{\partial c}\right)$$

所以式(9－73)为

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_T = \bar{v}_2 M\omega^2 r\rho + \frac{RT}{c}\left(1 + c\frac{\partial \ln y_2}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \qquad (9-74)$$

将此关系式代入式(9－72)得

$$J = \frac{cM\omega^2 r}{N_A f}(1 - \bar{v}_2\rho) - \frac{RT}{N_A f}\left(1 + c\frac{\partial \ln y_2}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \qquad (9-75)$$

由式(9－75)可见，它的第二项就是扩散力，第一项是离心场下的沉降力。所以在离心场下的溶质流动就是沉降力减去扩散力。如果这里讨论的是稀溶液，没有溶质之间的相互作用，则$\partial \ln y/\partial c = 0$，故由式(9－72a)和式(9－75)得

$$J = L\left[\omega^2 rM(1 - \bar{v}_2\rho) - \left(\frac{RT}{c}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right] \qquad (9-76\text{a})$$

或

$$J = \frac{M(1 - v_2\rho)}{N_A f}\omega^2 rc - \frac{RT}{N_A f}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) \qquad (9-76\text{b})$$

已知

$$S = M(1 - \bar{v}_2\rho)/N_A f \qquad D = RT/N_A f$$

故

$$J = S\omega^2 rc - D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_T \qquad (9-76)$$

式(9－76)比较完整地描述了在超离心力场下的高分子移动。当刚开始离心时，在离心池内浓度是均匀的，$\partial c/\partial r = 0$，这时只有第一项沉降力起作用。但是随着离心过程的进行，形成了浓度梯度，这时如果去掉离心场，$\omega = 0$，这就是纯粹的简单扩散。所以式(9－76)是在离心场下的

Fick 扩散第一定律的一种表达式，当然也可以得到 Fick 第二定律。因为超离心池是扇形结构，它的截面积 A 正比于半径 r，因此①

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = -\frac{1}{A}\left[\frac{\partial(AJ_t)}{\partial r}\right]_t \tag{9-77a}$$

即

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = -\frac{1}{r}\left[\frac{\partial(rJ_t)}{\partial r}\right]_t \tag{9-77b}$$

将式(9－76)代入得

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = -\frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left[S\omega^2 r^2 c - Dr\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_t\right]\right\}_t \tag{9-77}$$

此式代表距离为 r 处的离心池内浓度的变化，要解出此方程式是十分困难的，而且实际意义也不大，只有在某些特种情况下，才解出此式来说明问题。[13]

2．影响沉降速率的某些因素

通过沉降速率法可以求得大分子的相对分子质量，但是上述讨论还是十分粗略的，因为式(9－70)中的 S 明显地受到分子形状和大小影响。在式(9－70)的分母中有摩擦系数 f，一个伸展得很开的分子(即无规线团)要比具有相同分子质量的卷曲紧密的分子具有较大的 f 值，因此所得到的相应的 S 值当然比较小。除此以外，还要注意到分子之间的相互作用。S 和 D 都依赖于溶质的浓度，在沉降速率法中有关浓度因素的影响，所引起偏差可以用外延法来消除，就是测定不同浓度下的 S 和 D 值，然后作图，并求出 $c \to 0$ 时的沉降系数和扩散系数，这样就可以消除浓度的影响，如果用 S_0、D_0 和 f_0 分别表示浓度为零时的各有关系数，那么

$$S_0 = \frac{M(1-\bar{v}\rho)}{N_A f_0},\ D_0 = \frac{RT}{N_A f_0},\ \frac{S_0}{D_0} = \frac{M(1-\bar{v}_2\rho)}{RT} \tag{9-78}$$

---

① 距离轴心为 r 处的扇形小单元体积内溶质的质量净变化为

$$\Delta\omega = J_t(r)A\cdot\Delta t - J_t(r+\mathrm{d}r)A\cdot\Delta t$$

浓度的变化是：$\Delta c = \dfrac{\Delta\omega}{A\mathrm{d}r} = \dfrac{[J_t(r)-J_t(r+\mathrm{d}r)]A}{A\mathrm{d}r}\Delta t$，改写成微分式，即得式(9－77a)。

式(9－78)表明，通过用 S_0 和 D_0 的组合可以求出相对分子质量 M，这个关系式已消除了溶质之间的相互作用，也消除了摩擦系数(即分子形态)的影响，所以这个方法获得普遍采用。

要应用式(9－78)，必须使 S_0 和 D_0 都在同一温度条件下，因为 S_0、D_0 对温度都十分敏感，所以通常都要修正到某个标准状态，即以水为介质、温度为 20℃，用沉降速率法所求得各种蛋白质的相对分子质量数据，见表 9－6，其中 M 是通过式(9－78)计算而得到的。

沉降系数 S 是受浓度影响的，可是目前还无法从理论上来直接说明两者的关系；但是可以通过摩擦系数 f 来探讨，因为 f 是与分子形状有关，分子构型能影响 S 与浓度的关系。如果分子构型是紧密的卷曲分子，那么浓度增加对 S 的影响不会太大。如相当紧密的球形蛋白 BSA(牛血清白蛋白)，它的浓度与 S 呈如下线性关系：

$$S = S_0 - kc \tag{9-79a}$$

如果是疏松的线团型结构，那么浓度的变化对 S 的影响就相当大，如脱氧核糖核酸 DNA。浓度与 S 的关系是

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} + kc \tag{9-79b}$$

式中，S_0 是浓度为零是的沉降系数。c 与 S 之间的关系见图 9－23，可见对 DNA 而言，浓度对 S 的影响远较 BSA 为大。同时浓度对 S 影响也远较 f 为大。

表 9－6　某些蛋白质病毒的沉降系数和相对分子质量

物质	$S_0/10^{13}$s	$D_0/(10^7\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$\bar{v}_2/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	M
核糖核酸酶	1.64	11.9	0.728	124 000
溶菌酶	1.87	10.4	0.688	14 100
β－乳球蛋白	2.83	7.82	0.751	35 000
卵清蛋白	3.55	7.76	0.748	45 000
血清白蛋白	4.31	5.94	0.734	66 000
血色素	4.31	6.9	0.749	68 000
氧化酵素	11.3	4.1	0.73	250 000
纤维蛋白	7.9	2.02	0.706	330 000
肌凝蛋白	6.4	1.0	0.728	570 000
从矮病毒	132	1.15	0.74	10 700 000
烟草花叶病毒	170	0.3	0.73	50 000 000

3. 沉降平衡

有的实验中离心机的转速不需要很高，每秒钟约 300 转，为重力场的 1 万倍，在这种情况下不会使所有的高分子都沉积到底部，而是在离心池中形成一个平衡的浓度梯度。这时虽然仍有分子运动，但在此离心场下每一点浓度均保持恒定，所以 $J=0$，因此式(9－76a)式可改写为

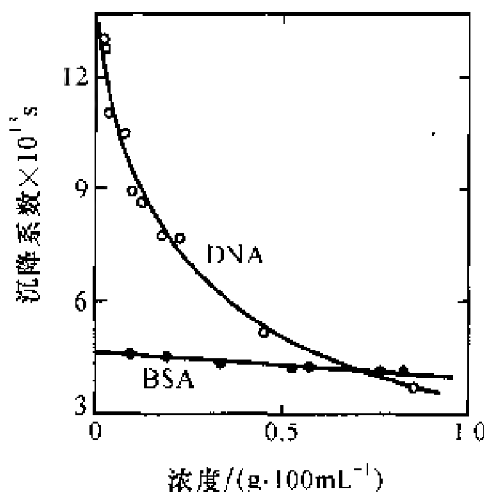


图 9－23　浓度对沉降系数 S 的影响

$$L\left[\omega^2 rM(1-v_2\rho)-\frac{RT}{c}\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}\right)\right]=0$$

$$\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}=\frac{\omega^2 rM(1-v_2\rho)}{RT} \tag{9-80}$$

在距中心轴远为 r_1 的某点，它的浓度为 c_1。在另一点分别为 r_2 和 c_2，由式(9－80)得

$$c_2=c_1\exp[\omega^2 M(1-v_2\rho)(r_2^2-r_1^2)/2RT]$$

或

$$\ln\frac{c_2}{c_1}=\omega^2 M(1-\bar{v}_2\rho)(r_2^2-r_1^2)/2RT \tag{9-81}$$

不同距离下的浓度，可以用光的干涉法或折射率来求得。因为高分子溶液是非理想溶液，则参考式(9－75)，将式(9－80)改写成如下方式比较合适：

$$\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}=\frac{\omega^2(1-v_2\rho)Mr}{RT[1+c(\partial\ln y/\partial c)]} \tag{9-82}$$

假定高分子溶液是理想溶液，但是溶质的相对分子质量不是均一的，那么每种组分为 i 的高分子都有一形状为式(9－80)的分布形式，它的方程式是

$$\int_a^b \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}r}\mathrm{d}r = \int_a^b \frac{\omega^2 M_i(1-\bar{v}_2\rho)}{RT}c_i r\mathrm{d}r \qquad (9-83)$$

式中，r 表示离心池的表面位置，b 是底部位置。如果池子是扇形的，其角度为 ϕ，厚度是 h。平衡时池中 i 的质量等于开始时池中 i 的质量。则

$$\int_a^b c_i h\phi r\mathrm{d}r = c_i^0\int_a^b h\phi r\mathrm{d}r$$

式中，$h\phi r$ 代表在 r 处的体积元，c_i^0 是在 $t=0$ 时池内的均匀浓度。所以可简化为

$$\int_a^b c_i r\mathrm{d}r = c_i^0\int_a^b r\mathrm{d}r = c_i^0\frac{b^2-a^2}{2}$$

将上式代入式(9－83)。若共有 q 个不同分子质量的溶质，则

$$\sum_{i=1}^{q}[c_i(b)-c_i(a)] = \frac{\omega^2(1-v_2\rho)}{RT}\frac{b^2-a^2}{2}\sum_{i=1}^{q}c_i^0 M_i$$

为计算方便起见，假定各种 i 溶质 $\bar{v}_i=\bar{v}_2$，所以溶质浓度之和($\Sigma c_i^0=c^0$)即为总溶质浓度，因此

$$\frac{c(b)-c(a)}{\Sigma c_i^0} = \frac{\omega^2(1-\bar{v}_2\rho)}{RT}\cdot\frac{b^2-a^2}{2}\frac{\Sigma c_i^0 M_i}{\Sigma c_i^0}$$

$$\frac{c(b)-c(a)}{c^0} = \frac{\omega^2(1-v_2\rho)}{RT}\cdot\frac{b^2-a^2}{2}\overline{M}_W \qquad (9-84)$$

由式(9－84)知，只要确定平衡时溶液柱两端的浓度差，再用起始浓度去除就可以算出重均分子质量。用另一种方式处理实验数据，也能够得到 z 均分子质量$\left(\overline{M}_z=\dfrac{\Sigma c_i^0 M_i^2}{\Sigma c_i^0 M_i}\right)$或数均分子质量，所以用沉降平衡法就能得出相对分子质量是否均一的结论。

在现有测定高分子相对分子质量的方法中，沉降平衡法可算是最准确的方法了。其缺点是要达到平衡需要很长时间，特别是相对分子质量较高的大分子这个方法就不大适合。例如相对分子质量在 10^5 以上，要达到平衡就需要长达几个星期以上。对于一般中等分子，用 3cm 长的离心池，大概在 24h 内就能达到沉降平衡。

表 9－7 是比较某些蛋白质用沉降平衡法测得相对分子质量与已知相对分子质量数据的差别，这里把蔗糖与大肠杆菌核糖体的数据包括在

内,表示本方法所适应的相对分子质量大小范围。

超离心机是研究分子生物学不可缺少的工具,近年来发展十分迅速,内容丰富广泛,这里仅作初步简单说明。

表 9－7 某些大分子沉降平衡结果

物 质	化学式计算得到的相对分子质量	沉降平衡得到的相对分子质量
蔗糖	342.3	341.5
核糖核酸酶	13 683	13 740
溶菌酶	14 305	14 500
肌凝乳蛋白酶原	25 767	25 670
30S 大肠杆菌核糖体	—	900 000

9.11 表面活性剂对大分子溶液性质的影响

高分子化合物常与表面活性剂配合使用,两者之间的相互作用直接影响到体系的性能和使用效果,因此,这方面的研究早已引起人们的重视[14]。由于表面活性剂分子具有双亲结构,这使得它们对大分子溶液的影响具有许多特殊性。例如,直链淀粉能与十二烷基硫酸钠(SDS)等阴离子表面活性剂缔合成不溶物,也能与阳离子表面活性剂发生相互作用。大分子的加入引起表面活性剂界面吸附和胶束大小及结构的变化已有很多报道。[15,16]

1. 离子型表面活性剂对非荷电大分子溶液性能的影响

不带电荷大分子水溶液,例如,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚氧乙烯(PEO)、聚氧丙烯(PPO)和聚乙烯醇(PVA)等,其比浓粘度(η_{sp}/c_p)与浓度的关系符合 Huggins 公式(9－61a),而荷电大分子(聚电解质)水溶液则发生粘度反常现象(亦称电粘效应)。理论计算表明,大分子链上每十个结构单元带有一个净电荷,就足以使大分子链充分伸展,使体系的粘度显著增大。将离子表面活性剂加入到不带电大分子水溶液中,如果两者之间发生缔合作用,体系会显示出聚电解质的粘度行为。图 9－24 示出了聚丙烯酰胺(PAM)与月桂酸钠混合体系的粘度变化,显然,月桂酸钠的浓度越大,体系的电粘效应越显著。

尤其使人感兴趣的是,表面活性剂与大分子的缔合作用往往导致其

混合水溶液的粘度显示出三个不同的区域。PEO－SDS[14]以及纤维素大分子(EHEC)－SDS[16]混合溶液的 η_{sp}/c_p 随 SDS 浓度的变化如图 9－25 所示,在 SDS 浓度很小时体系的粘度主要取决于大分子,由于大分子的浓度恒定,故 η_{sp}/c_p 基本不变(Ⅰ区);随着的 SDS 浓度增大,体系的 η_{sp}/c_p 显著上升(Ⅱ区),说明表面活性离子通过疏水力与大分子缔合,使大分子链上带有电荷,静电斥力以及离子基团周围的扩散双电层促使大分子链伸展,则流动阻力增大,表现出体系的粘度升高;当表面活性离子与大分子缔合饱和,大分子链已充分伸展,继续增加表面活性剂浓度反而会导致体系的粘度降低(Ⅲ区),这是因为表面活性剂解离出的反离子中和大分子链上的电荷并压缩其周围的双电层,使大分子链卷缩,因而表现出粘度降低的趋势。不仅比浓粘度随离子型表面活性剂浓度的曲线有如此规律,表观粘度随离子型表面活性剂浓度的变化也表现出相似的变化趋势。许多研究表明,粘度变化的这种趋势与表面张力等温线中的两个转折点是对应的,即大分子－表面活性剂混合体系的粘度曲线也存在两个临界聚集浓度:第一个和第二个临界聚集浓度(粘度开始上升和粘度开始下降时所对应的表面活性剂浓度)分别被认为是表面活性剂与大分子缔合作用的开始和完成的标志。

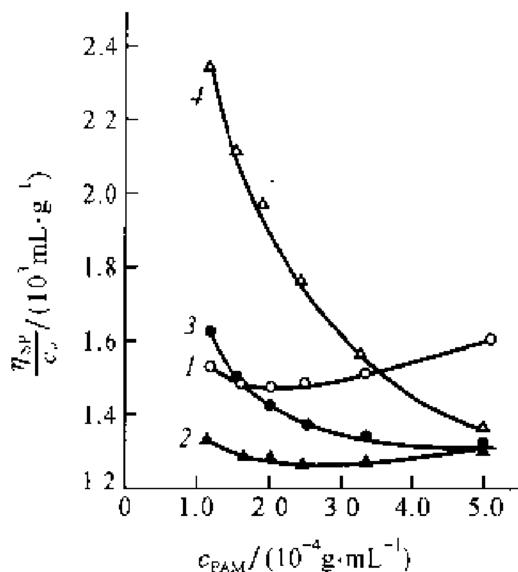
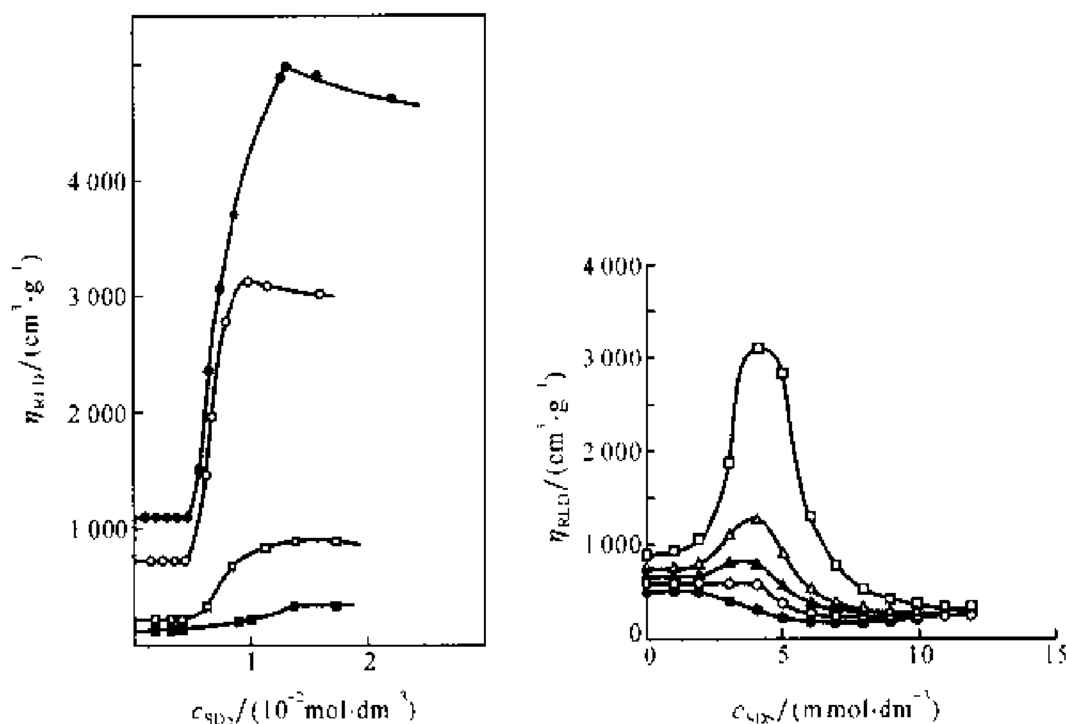


图 9－24 月桂酸钠对 PAM 水溶液比浓粘度的影响[11]

(曲线 1、2、3 和 4 含月桂酸钠分别为 2.0、4.0、6.0 和 8.0×10^{-3}g·mL^{-1})

图 9－25 的结果还表明,大分子的分子质量愈大,或大分子的浓度愈大,与表面活性剂的缔合作用愈强。相对分子质量或浓度太小,则不与表面活性剂发生缔合作用。例如,相对分子质量小于 1 500 的 PEO 与 SDS 不发生相互作用,或缔合作用很弱,不足以引起体系性质发生明显的变化。

Jiang 等人[18]通过研究 PEO－SDS 混合体系的粘度,对 Caban 提出



(a) • $M_W = 2 \times 10^6, c_p = 0.6\ g \cdot dm^{-3}$

○ $M_W = 2 \times 10^6, c_p = 0.06\ g \cdot cm^{-3}$

□ $M_W = 2 \times 10^5, c_p = 0.5\ g \cdot dm^{-3}$

■ $M_W = 7 \times 10^4, c_p = 0.5\ g \cdot dm^{-3}$

(b) 曲线自上而下的 EHEC 浓度分别为 0.05%，0.10%，0.15%，0.20%，0.25%

图 9-25　PEO-SDS(a)[14]和 EHEC-SDS(b)[17]混合溶液的 η_{sp}/c_p 与 SDS 浓度的关系

的聚合物-胶束缔合模型进行了修正，并建立了适用于描述此类稀体系的粘度方程：

$$\frac{\eta_{sp}}{c_p} = \frac{A(1-\xi)^{1/2}}{c_p^{1/2}} + B\xi + D\xi^2 c_p \qquad (9-85)$$

式中，c_p 为聚合物的浓度；A 是大分子完全伸展时的流体力学半径、Bjerrum 长度和每个聚离子所含离子化的一价基团数量的函数；B 相当于 Huggins 粘度公式的截距，而 D 则相当于其斜率，即式(9-61a)中的 $[\eta]$ 和 $k^2[\eta]$；ξ 为缔合系数，被定义为大分子的自由链段与缔合了胶束的复合链段数之比。显然，若 $\xi=1$，上式则转化为纯聚合物溶液的 Huggins 粘度方程；若 $\xi=0$，上式即转化为纯聚电解质溶液的粘度方程。所以 B 和 D 可根据不含表面活性剂时聚合物溶液的粘度数据求得，A 和 ξ 则可由上式求得。

实验表明，式(9－85)仅适用于第一个和第二个临界聚集浓度之间的体系，当表面活性剂浓度高于第二个临界聚集浓度时，体系中同时存在表面活性剂－大分子复合物、表面活性剂和大分子单体及正常胶束，或许会存在进一步的交联等作用，因而其粘度与聚合物浓度的关系不符合上式。

大分子与离子表面活性剂的缔合作用不仅引起体系的粘度发生显著变化，而且也使其溶解性显著改善。众所周知，非荷电大分子溶于水时存在浊点现象，即温度升高，导致大分子脱水卷缩，并相互聚集，形成较大的聚集体，使体系发生相分离。许多研究表明，像 SDS、十二烷基苯磺酸钠、烷基丙二酸盐和烷基卤化铵等离子表面活性剂加入 PEO、PPO、PVA 和 PVME(聚乙烯基甲基醚)等溶液中，可以显著提高体系的浊点。以 EHEC 水溶液为例[17]，当 EHEC 水溶液浓度在 0.2%～1.5%(质量分数)范围内时，其浊点温度低于 30 ℃，即体系温度超过 30℃时，EHEC 分子形成足够大的聚集体，以致能在光的通路上出现肉眼看得见的散射现象(溶液浑浊)。SDS 存在时，EHEC 水溶液的浊点温度变化如图 9－26 所示。显然，这是因为大分子与离子表面活性剂发生缔合作用，使大分子链上带有电荷，极性基团间的静电斥力和亲水性阻止了其间的聚集，使其在溶液中更加稳定。说明大分子与离子型表面活性剂缔合成的复合物水溶性优于原大分子。

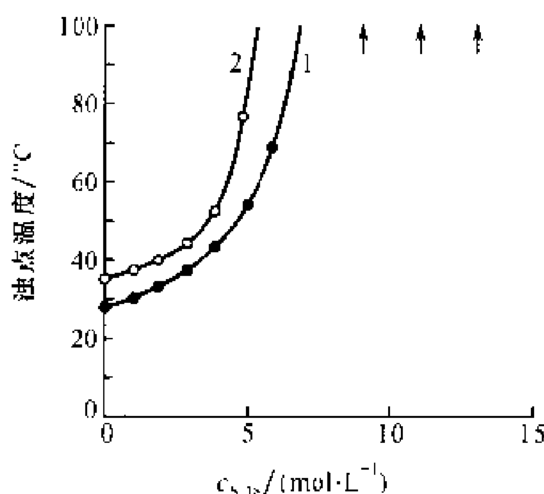


图 9－26　EHEC 水溶液的浊点温度与 SDS 浓度的关系
1—0.05%EHEC　*2*—0.20%EHEC

离子型表面活性剂与非荷电大分子之间相互作用的强弱既与它们之间的疏水力有关，也与其极性基之间的偶极作用有关。通常，大分子的疏水性越好，链越柔顺，表面活性剂烷烃链越长，则相互作用越强。外加无机电解质有利于增强它们的疏水性，因而能提高它们之间相互缔合的能力。

通常，非离子表面活性剂与非荷电大分子的相互作用很弱，因而对大分子溶液性质的影响很小。但也有例外，如羟乙基非离子表面活性剂与

聚丙烯酸在 pH = 3 时能形成不溶性复合物[19]，而且产生最大沉淀时，大分子与表面活性剂的比率是恒定的，说明所形成的复合物具有一定的组成。过量表面活性剂的存在，又会使复合物沉淀重新溶解。

2. 表面活性剂对聚电解质溶液性能的影响

聚电解质分子带有电荷，所以与表面活性剂的作用不同于非荷电大分子。许多天然产物属聚电解质类，大多数天然聚电解质属聚阴离子型。通常，它们与阴离子表面活性剂的作用较弱，但处于解离形式的果胶酸、肝素及鹿角菜胶等能被阳离子表面活性剂所沉淀；纤维素衍生物与阴离子表面活性剂基本无作用，但与两性表面活性剂能发生相互作用[23]。SDS 加入到阳离子型的纤维素衍生物溶液中，开始导致体系的粘度上升，然后又沉淀出大分子 - 表面活性剂复合物，继续增加表面活性剂浓度，沉淀会重新加溶。在表面活性剂与大分子之比为 1:1 时（按电荷比计算），大分子浓度在 0.1% 以上时，显示出最大沉淀作用。

带有相同电荷的表面活性剂与合成大分子之间的相互作用一般很弱，如羧甲基纤维素钠（NaCMC）- SDS 和聚苯乙烯磺酸钠（PSS）- SDS 等体系。但水解聚丙烯酰胺与羧酸盐表面活性剂之间却能通过氢键相互缔合，从而使体系的粘度升高[9]。

由于带有相反电荷的表面活性剂和大分子之间既存在强烈的静电引力，又有疏水基团间的疏水力，因而相互作用强烈，对大分子溶液性质影响显著，如常使溶液产生沉淀。一般来说，带相反电荷的大分子与表面活性剂混合时，体系的粘度降低，如 SDS - MAPTAC((3 - (2 - methylpropion-amide) propyl) trimethyl-ammonium chloride) 体系的特性粘度 $[\eta]$ 随 SDS 含量增大而降低[20]。这是由于大分子链缠绕在表面活性剂聚集体周围，使正负电荷抵消，表面活性剂 - 大分子复合物脱水并沉淀析出，因而引起粘度降低。

非离子型表面活性剂与聚电解质的相互作用研究的较少，一般认为，非离子型表面活性剂与聚电解质作用很弱。但疏水修饰的聚电解质与非离子型表面活性剂则往往产生较强的相互作用，含有十八烷基侧链基团的聚丙烯酸钠与十二烷基乙二醇醚（$C_{12}E_5$，$C_{12}E_8$）混合体系就是一例[21]。图 9 - 27 示出了聚丙烯酸钠（PA）和不同摩尔比十八烷修饰产物（1C18（含摩尔分数 1% 修饰单体），3C18（含摩尔分数 3% 修饰单体））的粘度与 $C_{12}E_8$ 浓度的关系。显然，PA 与 $C_{12}E_8$ 无明显的相互作用，大分

子的十八烷基侧链基团含量愈高，与 $C_{12}E_8$ 相互作用愈强烈，体系的粘度增大愈显著，甚至形成凝胶。3C18 在表面活性剂浓度为 $2\times10^{-4}\sim2\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ 范围内形成的凝胶具有粘弹性。

疏水修饰大分子-非离子表面活性剂体系粘度增大的原因是，当表面活性剂形成球状胶束后，能将大分子的疏水侧链增溶于其中。若几个大分子的侧链同时增溶于一个胶束中，或一个大分子的数个侧链同时增溶于几个胶束中，则体系将形成交联结构。表明在这类体系中，自由表面活性剂分子、自由胶束、交联混合胶束和非交联混合胶束平衡共存。当表面活性剂浓度较低时，没有足够的胶束与大分子交联，体系中主要是自由表面活性剂分子和交联混合胶束；当表面活性剂浓度高时，体系中自由胶束与非交联混合胶束平衡共存；在中等表面活性剂浓度时，体系中主要是交联混合胶束，所以粘度很高。

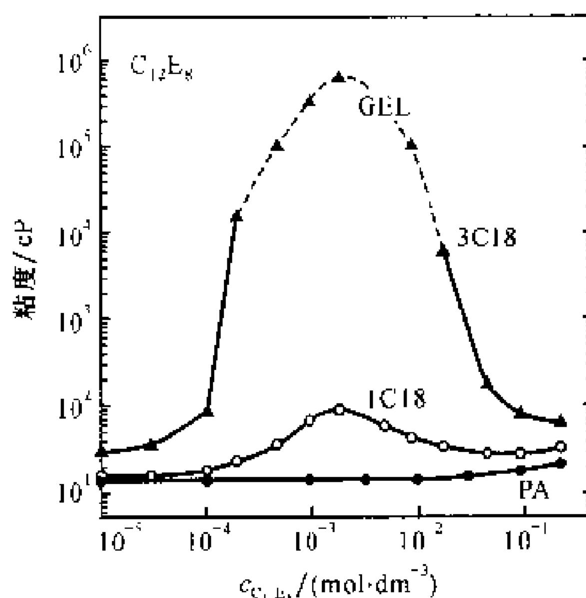


图 9-27 1%PA、1C18 和 3C18 水溶液的粘度与 $C_{12}E_8$ 浓度的关系

（切速为 $0.1s^{-1}$，25.0 ± 0.1℃）

柔性大分子与表面活性剂通过疏水力形成的复合物在它们的浓度较小时一般为项链状结构，随着浓度增大可能形成大的聚集体，甚至发生交联成网状结构。但具有刚性的聚电解质与表面活性剂的相互作用不同于柔性链，例如，高度支化的阴离子聚酯纳米微粒(HBPN)与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在 pH=12 的缓冲溶液中通过氢键力形成复合物[22]。

该复合物具有核壳结构：CTAB胶束为内核，HBPN为外壳，即CTAB胶束被HBPN所覆盖。而且，当HBPN浓度为2mg·mL^{-1}时，CTAB浓度为3mg·mL^{-1}增加到14mg·mL^{-1}，则HBPN-CTAB复合物的流体力学半径由13nm减小到2.8nm。说明体系中CTAB分子越多，平均每个CTAB分子吸附HBPN的量越少。

参考文献

1. Van Holde K E. Physical Biochemistry. Prentice-Hall. INC. 1971
2. Tanford C. Physical Chemistry of Macromolecules. John Wiley, Inc. New York, 1961, Chapter 3
3. Zimm B H. J. Chem. Phys. 1949, 17, 1301
4. Flory P J. Ann. Rev. Phys. Chem. 1951, 2, 383. J. Chem. Phys. 1942, 10, 57
5. 钱人元等. 化学学报, 1956, 22, 249
6. Benoit H. et al. J. Phys. Chem. 1954, 58, 635
7. Chi Wu Shuiqin Zhou. J. Macromol. Sci. —Phys., B 1997, 36, 345
8. 徐桂英等. 物理化学学报. 1992, 8, 352
9. 徐桂英, 李锡忠等. 化学物理学报. 1996, 9, 77
10. 杨延莲, 徐桂英等. 山东大学学报. 2000, 35, 315
11. 徐桂英等. 化学学报. 1995, 53, 837
12. Williams J W. et al. Chem. Revs. 1958, 58, 715
13. Archibald W. J. Ann. N. Y. Acad. Sci. 1942, 43, 213
14. Goddard E D. J. Am. Oil Chem. Soc. 1994, 71, 1-16
15. Xu G Y. et al. Spectrochimica Acta Part A. 2000, 56, 2431
16. Xu G Y. et al. Materials Sci. Eng. C. 1999, 10, 47
17. Ch. Holmber L-O. Sundelof. Langmuir, 1996, 12, 883
18. Jiang W H, Han S J. J. Colloid Interface Sci., 2000, 229, 1
19. Robb L D, Steverion P. Langmuir 2000, 16, 7168
20. Fundin J, Brown W. et al. Colloid Polym. Sci. 1999, 277, 25
21. Iliopoulos I. Olsson U. J. Phys. Chem. 1994, 98, 1500
22. 马荣久, 吴奇. 高等学校化学学报. 1998, 19, 318
23. 徐桂英, 隋卫平等. 高等学校化学学报. 1995, 16, 1618

第十章 凝 胶

10.1 凝胶的特征与分类

1. 凝胶的基本特征

凝胶是胶体的一种特殊存在形式。在适当的条件下,溶胶或高分子溶液中的分散颗粒相互联结成为网络结构,分散介质充满网络之中,体系成为失去流动性的半固体状态的胶冻,处于这种状态的物质称为凝胶。凝胶普遍存在,如果冻豆腐、明胶、橡胶和硅胶等。

凝胶是介于固体和液体之间的一种特殊状态,它既显示出某些固体的特征,如无流动性,有一定的几何外型,有弹性、强度和屈服值等。但另一方面它又保留某些液体的特点,例如离子的扩散速率在以水为介质的凝胶(水凝胶)中与水溶液中相差不多。实际上,凝胶的内部是由固－液(或固－气)两相构成的分散体系,其中分散介质是连续的,分散相也是连续的。

2. 凝胶的分类

按分散颗粒的性质可将凝胶分成弹性凝胶和刚性凝胶两大类。弹性凝胶通常是由柔性的线型高分子化合物所形成的凝胶,这类凝胶具有弹性,如橡胶(分散颗粒为天然或聚合高分子)、琼脂(分散颗粒为天然多糖类高分子)和明胶(分散颗粒为天然蛋白质分子)等。弹性凝胶的另一特征是分散介质(溶剂)的脱除与吸收具有可逆性,例如,明胶是一种水凝胶,脱水后体积收缩,基本失去水分后变成只剩分散相骨架的干凝胶。但将干凝胶放入水中加热后,干凝胶吸收水分,冷却后重新变为凝胶。此种过程可以反复进行,所以弹性凝胶又称为可逆凝胶。干凝胶对分散介质的吸收是有选择性的,明胶能吸收水而不能吸收苯;橡胶能吸收苯而不能吸收水。

刚性凝胶是由刚性分散颗粒相联成网络结构的凝胶。这些刚性分散颗粒多为无机物颗粒，如 SiO_2、TiO_2、V_2O_3 和 Al_2O_3 等。在吸收和脱除溶剂时，刚性凝胶的骨架基本不变，所以凝胶的体积无明显变化。刚性凝胶脱除溶剂成为干凝胶后一般不再能吸收溶剂重新变为凝胶，所以刚性凝胶对溶剂的脱除与吸收是不可逆的，也称为不可逆凝胶。刚性凝胶对溶剂的吸收一般无选择性，只要能润湿凝胶骨架的液体都能被吸收。

凝胶的内部形成三维的网络结构。按网络结构的形式，又将凝胶分成四种类型[1]。

(1) 串珠状骨架，如图 10－1(a)所示。由球状分散颗粒相互联结而成，如 SiO_2、TiO_2 等凝胶。

(2) 棒状或板状分散颗粒搭结而成的骨架，如图 10－1(b)所示。V_2O_5 凝胶即属这种类型。

(3) 线型高分子构成的局部有序结构，例如排列成束，再搭接成骨架，如图 10－1(c)所示。明胶即属这种凝胶。

(4) 线型高分子链通过化学键相联成三维网络，如图 10－1(d)所示，如硫化的橡胶、交联聚苯乙烯等。

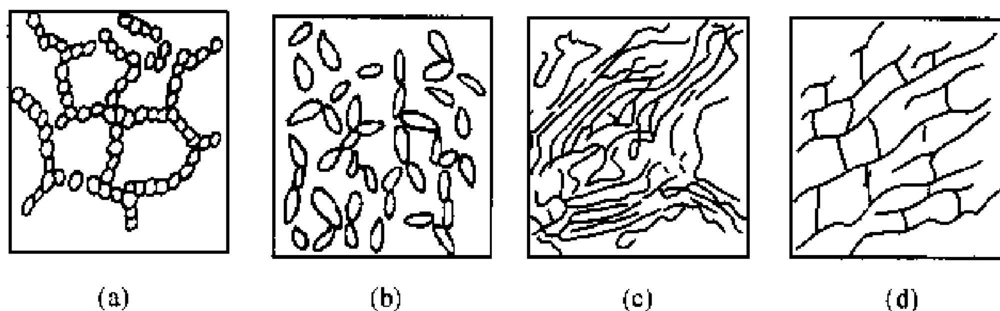


图 10－1　四种胶凝网络结构

联接分散颗粒的作用力主要有三种类型[2]：

(1) van der Waals 力。Fe_2O_3、Al_2O_3 和未硫化的橡胶等分散颗粒主要靠分子间的 van der Waals 力相联而成为凝胶，这类凝胶的网络比较弱。例如，未硫化的橡胶可以不断吸收苯无限地膨胀，最终解开网络形成高分子溶液。

(2) 氢键力。蛋白质类的凝胶，如明胶在分子链间靠形成的氢键而相联。这类凝胶的网络比较牢固，低温时只能吸收有限量的溶剂发生有限膨胀，网络不会断开。只有在高温时才会发生无限膨胀，最终形成高分

子溶液。

(3) 化学键力。硫化的橡胶、交联的聚酰胺等凝胶都是靠化学键力将线型的高分子联成三维的网络。这种结构非常牢固，在吸收溶剂时只会发生有限膨胀，一般来讲，网络结构不会因为吸收溶剂而被破坏。

10.2　凝胶的形成

可以从两种途径形成凝胶：干凝胶吸收亲和性液体(溶剂)形成凝胶；溶液或溶胶在适当的条件下分散颗粒相联成网络而形成凝胶，这种过程称为胶凝。本节重点讨论胶凝过程。

由溶液或溶胶转变成凝胶的基本条件有二：降低被分散物质在溶剂中的溶解度，以便分散相的析出；析出的分散颗粒相联成连续的网络结构，而不是聚结成大颗粒沉降下来。只有同时满足以上两个基本条件，溶液或溶胶才会转变成凝胶。对于不同的体系要采用不同的方法来创造形成凝胶的基本条件。但主要方法如下。

1. 改变温度

利用升、降温来实现胶凝过程是常用的一种方法。例如，琼脂或明胶等在水中受热后可以溶解，其溶液冷却后一方面分散相的溶解度下降，另一方面分散颗粒相互联结而形成凝胶。也有的溶液或溶胶在升温时分散相发生交联而形成凝胶。例如，2%的甲基纤维素水溶液升温至 50～60℃时发生胶凝，蛋白质溶液受热后胶凝等。

许多线型高分子溶液中，溶质的分子链很长且有柔顺性，在溶液中多以卷曲的线团状存在。升温时卷曲的分子舒展开来，在较小的区域内产生有序的排列，形成许多微晶区。利用 X 射线衍射法可以证实微晶区的存在。随着胶凝的发生，微晶区不断扩大，最后联成网络体系成为凝胶。蛋清蛋白溶液受热时，由球形分子转变成纤维状分子，纤维状分子的有序排列和交联使蛋白质凝固。

2. 转换溶剂

用分散相溶解度较小的溶剂替换溶液或溶胶中原有的溶剂可以使体系胶凝。例如，高级脂肪酸钠的水溶液加入乙醇可以使溶液胶凝，固体酒

精就是利用这个原理制造的。

3. 加电解质

高分子溶液中加入大量电解质(盐)可以引起胶凝,这与盐析作用有关。引起胶凝的主要是电解质中的负离子。电解质浓度较大(例如>0.5 $mol \cdot dm^{-3}$)时,各种负离子对胶凝过程影响的能力可用 Hofmeister 次序表示:



$$SO_4^{2-} > C_4H_4O_6^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > ClO_3^- > Br^- > I^- > SCN^-$$

这个次序与这些离子的水化能力次序大致相同,这说明水化能力强的负离子对高分子链的有序化产生的影响大。通常以 Cl^- 为界,对大多数体系,Cl^- 以前的负离子可以加速体系的胶凝过程;Cl^- 以后的负离子会减缓体系的胶凝。大量的 SCN^- 或 I^- 甚至可以阻止胶凝的发生。不过 Hofmeister 次序是指存在大量电解质的情况,若电解质浓度较低,包括 SCN^- 和 I^- 在内的负离子也都能促进胶凝过程。此外应指出,对于不同的高分子溶液,各种离子对胶凝影响的次序可能会有所不同,例如,Br^- 可以促进明胶的胶凝,但却会减缓琼脂的胶凝。

外加电解质对溶胶的作用与改变胶粒的聚结稳定性有关。事实上,胶凝可看作胶体聚沉过程中的一个特殊阶段。与聚沉不同的是,胶凝时胶粒相互联结成网状,不再能自由流动,因此失去了胶体的聚结稳定性。但是相互联结的胶粒联成的网络结构使胶粒并不沉降,所以体系尚未失去动力稳定性,不会生成沉淀。现以电解质 KCl 加到 $Fe(OH)_3$ 溶胶中的变化过程为例,说明胶凝与聚沉的关系,参见图 10－2。

3.2%的 $Fe(OH)_3$ 溶胶是牛顿型液体,其状态如图 10－2(a)。往其中加入 KCl,浓度约 $8 mol \cdot dm^{-3}$时,胶粒相联形成聚集体,体系产生反常粘度,如图 10－2(b)。继续增加 KCl 的浓度,当浓度增至 $22 mol \cdot dm^{-3}$时,聚集体联成三维网状结构,溶剂被包容在网络之中,体系成为凝胶,如图 10－2(c)。凝胶在静置过程(老化过程)中,分散颗粒进一步靠近,网络结构收缩并析出一部分溶剂(水),此现象称脱水收缩,如图 10－2(d)。进一步增加 KCl 的浓度,当浓度高于 $46 mol \cdot dm^{-3}$时,网络解体,分散相聚结成较大的颗粒而下沉,体系发生聚沉,如图 10－2(e)。

通常胶粒形状不对称(如棒状的 V_2O_5)和亲水性较强的溶胶(如氢氧化铁溶胶和白土等)在适量(约为聚沉值的一半)电解质的作用下可以发

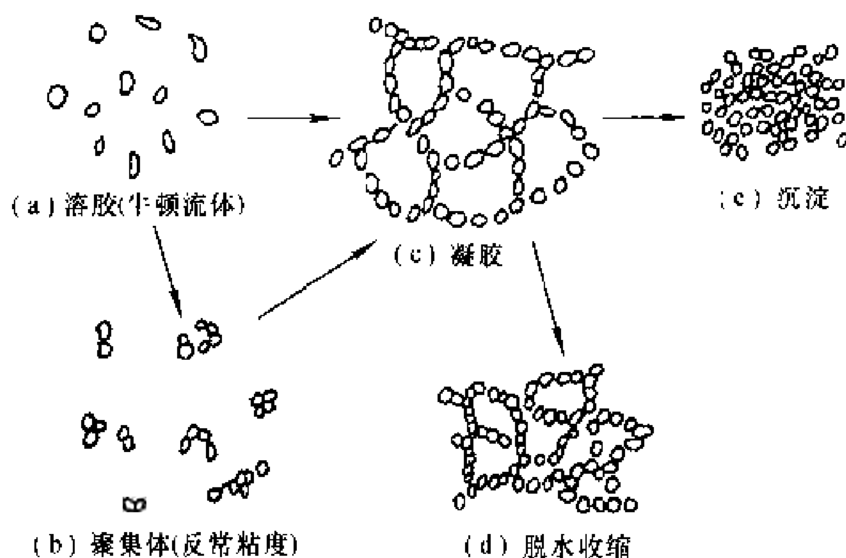


图 10-2 电解质对溶胶的作用示意图

生胶凝，而憎水性较强的溶胶，如 As_2O_3 溶胶和 Au 溶胶在电解质的作用下得不到凝胶，只发生聚沉。

4. 进行化学反应

能使分子链相互联接的化学反应称为交联反应。进行交联反应是使高分子溶液或溶胶产生胶凝的主要手段。

另有一些化学反应在生成不溶性物质的同时生成大量小晶粒，这些小晶粒可以搭成骨架，使溶胶胶凝。例如 $Ba(SCN)_2$ 溶液与 $MnSO_4$ 溶液相混时，若二者浓度很低，则生成粒度小至几十纳米的 $BaSO_4$ 溶胶。若以中等浓度的 $Ba(SCN)_2$ 溶液与 $MnSO_4$ 溶液相混，则产生沉淀。当以两种饱和溶液相混时，可以得到 $BaSO_4$ 的凝胶。此外像硅酸凝胶、硅-铝凝胶等也都是通过进行化学反应而形成的。

10.3 胶凝动力学

溶胶与凝胶间的转变过程有很大的实用价值，这种过程可应用于石油开采、特种陶瓷的制造、硅胶的制造、建筑工程及水利工程等领域。

1. 硅酸溶胶的胶凝动力学

在适当的条件(温度、浓度及酸度等)下，硅酸溶胶会转变成凝胶。

1957年起，戴安邦等[3~5]对硅酸溶液的胶凝过程进行了一系列的研究。他们测定胶凝速率的方法如下：将硅酸钠溶液与等体积的酸溶液混合，配成一定 pH 的硅酸溶胶倒入试管中。以软木塞塞紧试管后，将试管置于一定温度的水浴中恒温。不时倾斜试管，至试管平置而其中的硅酸溶胶不能流动时为止。从两液相混至溶胶失去流动性所经历的时间作为样品的胶凝时间。以胶凝时间的对数对溶胶的 pH 作图，得到 N 形的曲线，如图 10－3 中实线。

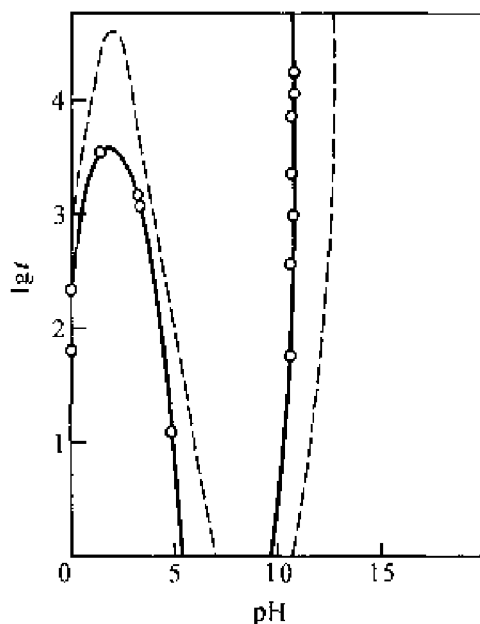
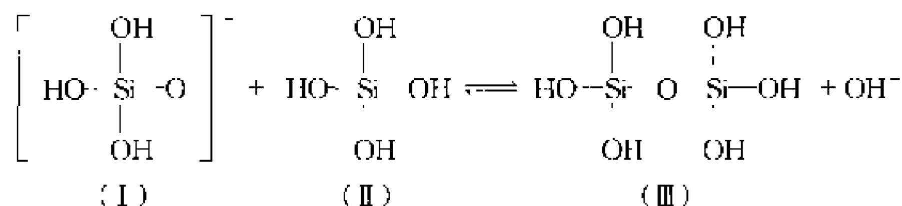


图 10－3　胶凝时间和硅酸溶液 pH 的关系

戴安邦等认为，硅酸钠溶液中的原硅酸根离子均带负电荷，其间并无明显聚合作用。加酸后，在不同酸度下，硅酸的聚合按两种方式进行：(1) 在碱性和稀酸内，由负一价的原硅酸离子（Ⅰ）与原硅酸（Ⅱ）进行聚合：



(2) 在浓酸溶液中，正一价的原硅酸根离子（Ⅲ）与原硅酸（Ⅱ）进行聚合：

$$\left[HO-\underset{OH}{\overset{OH}{Si}}-OH_2\right]^+ + HO-\underset{OH}{\overset{OH}{Si}}-OH + 2H_2O \rightleftharpoons \left[(HO)_2(OH)(H_2O)Si(\mu\text{-}OH)_2Si(OH)_2(OH_2)_2\right]^+$$



(Ⅲ)　　　　(Ⅱ)　　　　(Ⅳ)

在 pH=1.5～4.5 范围内,两种聚合方式可同时发生。在硅酸二聚体(Ⅳ)中,Si 的配位数为 6。二聚硅酸可以和原硅酸进一步结合,生成四聚、五聚……的多聚硅酸。聚合不一定发生在链端,从而使硅酸凝胶并非线型,而是体型的三维网络结构。

pH>4.5 时,按第一种方式进行聚合,胶凝速率方程可表示为

$$v_1 = k_1[H_4SiO_4][H_3SiO_4^-] \tag{10-1}$$

或

$$\lg v_1 = \lg k_1 + \lg([H_4SiO_4][H_3SiO_4^-]) \tag{10-2}$$

式中,v_1 和 k_1 分别为按第一种聚合方式进行的胶凝速率和胶凝速率常数。若用胶凝时间 t_1 来表示胶凝速率方程,则为

$$\lg t_1 = \lg A - \lg([H_4SiO_4][H_3SiO_4^-]) \tag{10-3}$$

式中,A 为常数。

在 pH<1.5 时,按第二种方式进行聚合,胶凝速率方程可表示为

$$v_2 = k_2([H_4SiO_4][H_5SiO_4^+]) \tag{10-4}$$

或

$$\lg v_2 = \lg k_2 + \lg([H_4SiO_4][H_5SiO_4^+]) \tag{10-5}$$

式中,v_2 和 k_2 分别为按第二种聚合方式进行的胶凝速率和胶凝速率常数。若用胶凝时间 t_2 来表示胶凝速率方程,则为

$$\lg t_2 = \lg B - \lg([H_4SiO_4][H_5SiO_4^+]) \tag{10-6}$$

式中,B 为常数。

在 pH=1.5～4.5 范围内,两种聚合方式同时发生,则总的胶凝速率可表示成下式:

$$v = v_1 + v_2$$

$$v = k_1[H_4SiO_4][H_3SiO_4^-] + k_2([H_4SiO_4][H_5SiO_4^+]) \quad (10-7)$$

令 $v' = v/k_2$，则

$$v' = (k_1/k_2)[H_4SiO_4]([H_3SiO_4^-] + [H_5SiO_4^+]) \quad (10-8)$$

若两种聚合方式同时进行的胶凝速率常数为 k，则胶凝时间 $t = k/v'$。以胶凝时间表示的速率方程为

$$\lg t = \lg C - \lg[H_4SiO_4] - \lg([H_3SiO_4^-] + [H_5SiO_4^+]) \quad (10-9)$$

式中，常数 $C = kk_2/k_1$。

对于每一 pH 值，皆有相应的 $[H_3SiO_4^-]$、$[H_4SiO_4]$ 和 $[H_5SiO_4^+]$ 值，从而可求出胶凝时间 t，若令 $H_5SiO_4^+$ 的电离常数为 K_0，则

$$K_0 = [H^+][H_4SiO_4]/[H_5SiO_4^+] \quad (10-10)$$

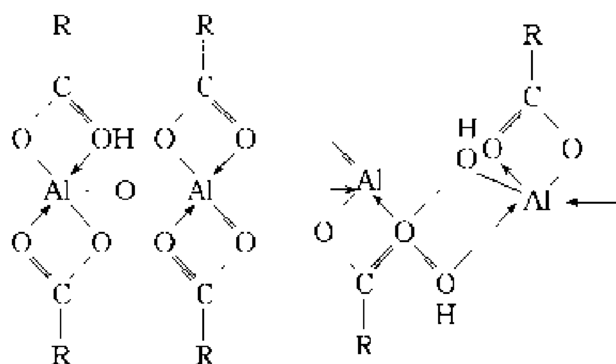
若取 $K_0 = 10^{-3}$，$\lg C = -2$，按以上胶凝速率方程计算出不同 pH 时的胶凝时间 t，以 t 对 pH 作图得到图 10－3 中的虚线。虽然理论计算得到的曲线不完全与实测曲线重合，但形状相同，曲线最高点和最低点处的 pH 也相同。至于理论曲线与实测曲线偏离的原因和 K_0、C 的取值有关。

温度对硅酸溶胶的胶凝速率有明显的影响，Hurd 等[6] 发现，在酸性条件下，硅酸溶胶的胶凝速率与温度呈指数关系，即以胶凝时间的对数和 $1/T$ 作图，可以得到直线关系。据此，可以求得胶凝活化能。

在不同的酸度下，添加水溶性有机化合物，如醇、醛、酮和脲等对硅酸溶胶的胶凝速率有不同的影响。在酸性条件下，这些有机物能减慢胶凝速率；在碱性条件下，可以加快胶凝速率；在中性介质中，它们对胶凝速率的影响很小。

2. 铝皂溶胶的胶凝动力学

各种脂肪酸的铝盐俗称铝皂。铝皂溶于烷烃或芳烃中形成的溶胶会以铝－氧键相联成网络，Alexander 和 Gray[7] 曾提出，脂肪酸铝按如下形式发生交联：



随着网络的形成，铝皂溶胶向凝胶转变，体系的粘度也随之增大。因此铝皂广泛用于药剂、涂料、燃料的增稠和固化，如脂肪酸铝作为液体烃的增稠剂在石油开采中获得应用[8]。用铝皂使液体烃类发生胶凝已成为制造凝固汽油弹及固体燃料的重要手段[9]。

为了探讨铝皂溶胶发生胶凝的规律，[10-13]对硬脂酸铝－苯、环烷酸铝－苯及环烷酸铝－煤油等体系的动力学行为作了研究。图 10－4 为不同温度下 0.4% 环烷酸铝－苯体系胶凝过程中粘度 η 随时间 t 的变化曲线。所有的 $\eta-t$ 线均成 S 形，这意味胶凝过程呈现自催化反应的特征。将实验数据与各种自催化反应的动力学方程拟合，最佳动力学模型如下：

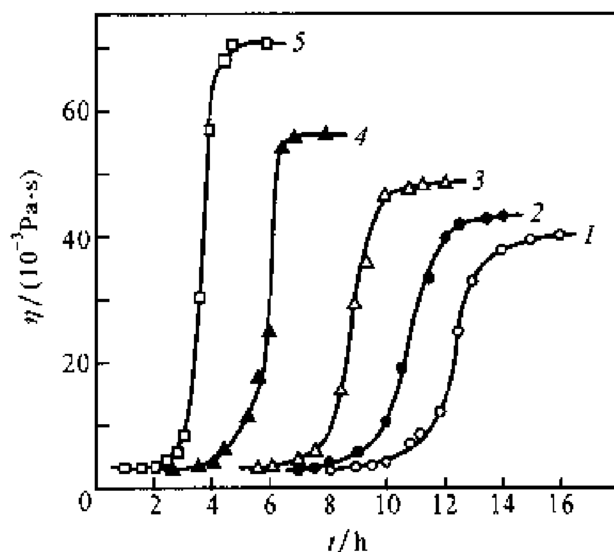
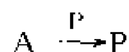


图 10－4　环烷酸铝/苯体系的胶凝动力学曲线

1—20℃，2—25℃，3—30℃，4—40℃，5—50℃

铝皂为反应物 A，在胶凝过程中它转变为产物 P，即形成网络结构的铝皂。反应开始时只有反应物 A，而一旦 A 转变成网络结构的 P 后，产

物 P 即可加速 A 向 P 的转变,此过程可表示为



$$A \xrightarrow{P} P$$

假定反应速率 v 对 A 和 P 均为一级,则可导出如下速率方程:

$$v = dx_p/dt = k_g[A]_0 x_p(1-x_p) \tag{10-11}$$

式中,k_g 为胶凝速率系数,$[A]_0$ 为反应物(单体铝皂)的初始浓度,x_p 为从单体铝皂变为网络中铝皂的转化度。实验表明,x_p 可用体系粘度表示:

$$x_p = \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_m - \eta_0}$$

式中,η_t 为 t 时刻体系的粘度,η_0 和 η_m 分别为胶凝开始前(诱导期内)和胶凝完全(稳态)时体系的粘度。

根据式(10-11),令 $dx_p/dt = 0$,可得单体铝皂向网络铝皂转变的最大转变度:

$$(x_p)_m = 1/2$$

以 v 对 x_p 作图,所得曲线的最高点果然在 $x_p = 1/2$ 处,从而验证了所假定的动力学模型。

将式(10-11)移项并积分,得到如下的动力学方程:

$$\ln\frac{x_p}{1-x_p} = k_g[A]_0 t + I_g \tag{10-12}$$

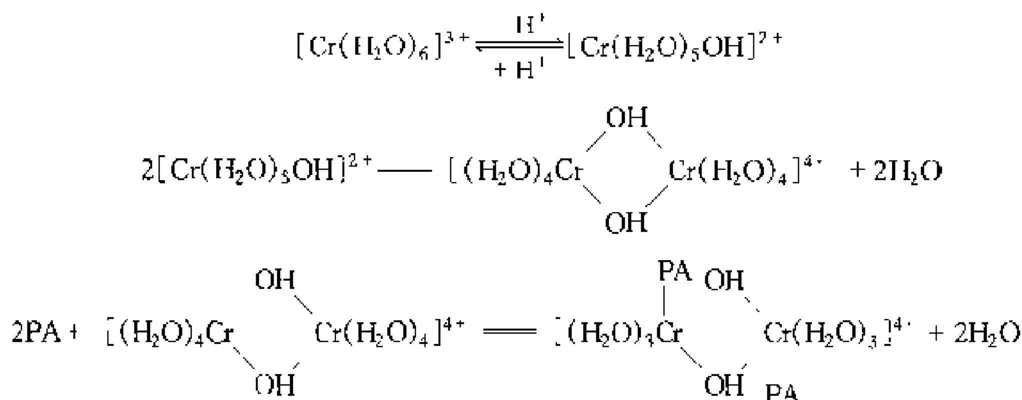
式中,I_g 为积分常数。按此式,以实测 $\ln[x_p/(1-x_p)]$ 对 t 作图可得直线,进一步证明了胶凝为一级自催化反应。在计算机上对 $\ln[x_p/(1-x_p)]$ 与 t 的数据进行线性拟合,由拟合线的斜率可以确定各温度下胶凝过程的表观速率系数 k_g。用 $\ln k_g$ 与 T^{-1} 的数据进行线性拟合,可以确定环烷酸铝-苯体系胶凝过程的表观活化能,$\Delta E_g = (27.5 \pm 2.0)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。Terech[15] 曾用电子自旋共振(ESR)、小角度中子散射(SANS)和红外光谱(IR)等方法对一种甾的衍生物(3β-羟基-17,17′-二丙基-17a-氮杂-17a-氧化均雄甾)-环己烷体系的胶凝过程进行了研究,并测得胶凝活化能为 27.2 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

3. 聚丙烯酰胺溶胶的胶凝动力学

某些金属离子,如 Cr(Ⅲ)、Al(Ⅲ)和 Fe(Ⅲ)等能与线型聚丙烯酰胺

(PA)反应,金属离子作为线型 PA 分子间的交联点,使线型 PA 变成三维网络结构,因而实现 PA 由溶胶向凝胶的转变。

水合 Cr(Ⅲ)配合物在水解过程中分别失去 1、2 或 3 个质子,生成单、双或三羟水合 Cr(Ⅲ)配合物。Su[15]认为,双羟水合 Cr(Ⅲ)配合物在 PA 胶凝过程中起主要作用。在含 Cr(Ⅲ)的 PA 溶液中,胶凝过程包括以下三个步骤:(1) Cr(Ⅲ)的水合物脱质子形成羟代 Cr(Ⅲ)水合物,(2) 羟代 Cr(Ⅲ)水合物二聚和 (3) PA 与 Cr(Ⅲ)交联。此过程可表示如下:



Prud'homme 等[16]用扭摆法流变仪测定 PA - Cr(Ⅲ)体系胶凝过程的流变行为。粘弹性物质在正弦剪切力的作用下,有如下关系:

$$\gamma(t)=\gamma_{max}\sin\omega t \qquad (10-13)$$

式中,$\gamma(t)$为 t 时刻的应力,γ_{max}为最大应力,ω 为角频率。t 时刻的剪切张力$\sigma(t)$为

$$\sigma(t)=\sigma_{max}\sin(\omega t+\beta) \qquad (10-14)$$

式中,相角 β 在 $0\sim\pi/2$ 之间。$\beta=0$ 时,体系为理想弹性体,$\beta=\pi/2$ 时,体系为理想粘流液体。σ_{max}为最大剪切张力。

上式展开为正弦函数后得

$$\sigma(t)=\sigma_{max}(\sin\omega t\cos\beta+\cos\omega t\sin\beta) \qquad (10-15)$$

令

$$G'=(\sigma_{max}/\gamma_{max})\cos\beta \qquad (10-16)$$

$$G''=(\sigma_{max}/\gamma_{max})\sin\beta \qquad (10-17)$$

将式(10-16)和式(10-17)代入式(10-15)得:

$$\sigma(t)=\gamma_{max}(G'\sin\omega t+G''\cos\omega t) \qquad (10-18)$$

以上式中，G'称为贮能模量，它是剪切张力的弹性（或贮能）部分；G''称为损耗模量，它是剪切张力的粘性（或耗散）部分。对于初始的PA溶液来讲，G'和G''均为角频率的函数。然而，一旦达到完全胶凝时，在一定的角频率范围内，G'与角频率无关，这预示着体系为理想弹性体。因此，保持G''恒定的条件下，G'的增加可以指示体系胶凝的进程。按经典橡胶弹性理论[17,18]，高聚物交联点密度 $n(t)$ 正比于体系的贮能模量 $G(t)$。因此，监测胶凝过程中PA－Cr(Ⅲ)体系的流变行为可以得到胶凝的动力学信息。Prud'homme等用这种方法测得PA－Cr(Ⅲ)溶液的胶凝速率方程：

$$dn/dt = k[PA]^2[Cr]^2 \tag{10-19}$$

式中，[PA]和[Cr]分别为PA和Cr(Ⅲ)的浓度，k 为胶凝速率常数，其中包括胶凝前体系贮能模量与PA浓度的关系，即

$$k = k'f([PA]) \tag{10-20}$$

式中，$f([PA])$为对体系弹性起作用的交联分数，它只与PA浓度有关，与Cr(Ⅲ)浓度无关，在Prud'homme的实验条件下，$f([PA]) \propto [PA]^{0.7}$。$k'$为比例常数。

用粘度法测定PA－Cr(Ⅲ)溶液发生胶凝过程的速率[19]，归纳出用粘度表示的胶凝速率方程：

$$v_\eta = k_g f[PA]^2[Cr]^2 \tag{10-21}$$

式中，v_η 为用体系粘度 η 表示的胶凝速率，$v_\eta = d\eta/dt$。f 反映了胶凝发生前体系粘度与PA浓度间的关系，经测定 $f \propto [PA]^{3.5}$。显然，用粘度法测定的结果与Prud'homme等用剪切流变性测定的结果是一致的。

10.4　凝胶的性质

1. 膨胀

凝胶吸收液体或蒸气使体积或重量明显增加的现象称为凝胶的膨胀，也称溶胀。凝胶的膨胀分有限膨胀和无限膨胀两种类型。凝胶吸收液体后，凝胶网络被撑开，凝胶体积胀大。凝胶吸收越来越多的液体，凝

胶网络最终碎裂并完全溶解于液体之中成为溶液，这种膨胀称为无限膨胀。若凝胶只吸收有限量的液体，凝胶的网络只被撑开而不解体，这种膨胀称为有限膨胀。

（1）膨胀度 膨胀进行的程度既与凝胶内部网络的强度有关，也受外界条件（温度、液体的组成等）的影响。例如，室温下明胶在水中发生有限膨胀，但若升温至40℃以上，或在适当浓度的KSCN溶液中，则会发生无限膨胀。

膨胀的程度用膨胀度来表示。在一定条件下，单位质量或单位体积的凝胶所能吸收液体的最大量称为膨胀度，以 S 表示：

$$S \overset{\text{def}}{=} \frac{m_2 - m_1}{m_1} \qquad (10-22)$$

或

$$S \overset{\text{def}}{=} \frac{V_2 - V_1}{V_1} \qquad (10-23)$$

式中，m_1 和 m_2 分别为膨胀前和后凝胶的质量，V_1 和 V_2 分别为膨胀前和后凝胶的体积。

凝胶对液体或蒸气的吸收具有选择性。例如，橡胶可吸收苯发生膨胀而不能吸收水；明胶可在水中膨胀，在苯中则不能膨胀。凝胶的膨胀度也随凝胶和被吸收的液体不同而不同。因为膨胀是放热过程，所以有限膨胀的膨胀度随温度升高而减小。但由于升温能减弱凝胶网络交联的强度，所以升温时有限膨胀有可能转变成无限膨胀，如明胶在水中的膨胀即是一例。

蛋白质、纤维素类凝胶在水中的膨胀也受介质酸度的影响。当将蛋白质溶液的pH调节到等电点附近（pH≈5）时，膨胀度最小。加酸或加碱使蛋白质溶液偏离等电点，会使膨胀度变大。这是因为蛋白质分子带电后，蛋白质溶液的渗透压增大，凝胶的水化能力也增强，因而导致蛋白质凝胶的膨胀度增大。

（2）膨胀速率 膨胀速率可用单位时间内的膨胀度来表示。实验测得膨胀显示一级反应的动力学特征，即

$$\mathrm{d}S/\mathrm{d}t = k_{\mathrm{sw}}(S_{\max} - S) \qquad (10-24)$$

式中，S 为 t 时刻凝胶的膨胀度，$S_{\max}$ 为达到膨胀平衡时凝胶的最大膨胀

度。k_{sw}为膨胀速率常数。

由于 $dS/dt \propto (S_{max}-S)$，所以开始时膨胀速率最大。随着膨胀的进行，膨胀速率渐减，最终趋于零，体系达到膨胀平衡。这与固体在液体中的溶解过程相似，但不同的是，在凝胶的膨胀过程中是小的溶剂分子向凝胶网络中的扩散。

将式(10－24)移项并积分可得

$$\ln\frac{S_{max}}{S_{max}-S}=k_{sw}t \tag{10-25}$$

或

$$\ln(S_{max}-S)=\ln S_{max}-k_{sw}t \tag{10-26}$$

因此，以 $\ln(S_{max}-S)$对 t 作图，得一直线，由直线的斜率和截距分别可确定膨胀速率常数 k_{sw}和最大膨胀度 S_{max}。这是两个标明凝胶膨胀性能的重要数据。

(3) 膨胀机理　凝胶的膨胀通常分为两个阶段。第一个阶段是液体分子进入凝胶网络，与凝胶分子相互作用形成溶剂化层。这一阶段进行的速度快，液体(溶剂)分子与凝胶分子的结合较紧密。在此阶段，凝胶体积的增加小于它所吸收的液体的体积，这说明溶剂化层中的分子排列得较紧密。液体分子从无序趋向于有序排列，所以液体(溶剂)的熵值下降。与此同时，体系放出膨胀热。

膨胀的第二阶段是液体分子向凝胶网络内部的渗透，此过程进行得很慢。在此阶段中，凝胶吸收的液体量可达干胶的数倍，甚至数十倍。由于吸收了大量的液体，使凝胶的体积大大膨胀，因此对外界产生了很大的压力，这种压力称为膨胀压。据考证，古代的埃及人在建造金字塔时，就是利用嵌于石缝中木头的膨胀压将石块劈开。

2. 离浆

溶胶或高分子溶胶胶凝后，凝胶的性质并没有完全固定下来，在放置过程中凝胶的性质继续变化的现象称为老化。凝胶老化的重要表现形式是离浆现象，也称脱液(水)收缩现象。

发生离浆现象时，凝胶基本保持原形地收缩并析出一部分液体，这些液体是稀的溶胶或高分子稀溶液。发生离浆时，凝胶和液体的总体积不变，构成凝胶网络的颗粒相互靠近，排列得更加有序。凝胶网络的收缩挤

出一部分液体，如图 10－5 所示。

凝胶的离浆是膨胀的逆过程。典型的弹性凝胶离浆后，稍稍受热，可以吸收液体恢复原来的形状。但是刚性凝胶，如硅酸水凝胶，发生离浆后不再能吸收液体返回原状，而是形成致密的沉淀。这主要是因为刚性凝胶在离浆中构成网络的颗粒发生了强烈的相互作用，破坏了网络结构。

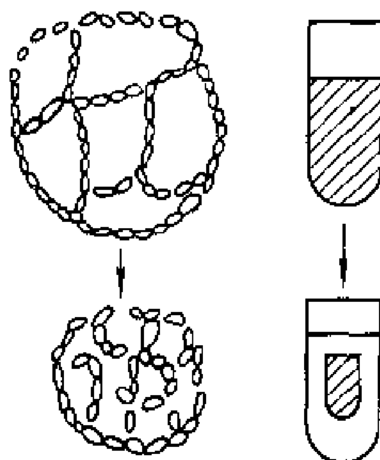


图 10－5　凝胶离浆现象示意图

离浆速率可以用单位时间内析出的液体体积 dV/dt 来表示，并符合如下速率方程：

$$dV/dt = k_{sp}(V_{max} - V) \qquad (10-27)$$

式中，V 为时间 t 内单位质量凝胶析出的液体体积，V_{max} 为单位质量凝胶析出的最大液体体积。k_{sp} 为离浆速率常数。

离浆不同于物质的干燥，因为在潮湿的空气（或液体的饱和蒸气）中和低温下凝胶的离浆也可以发生。

3．吸附

刚性凝胶的干胶大都具有多孔状的毛细管结构，比表面积很大，所以表现出较强的吸附能力。硅胶是典型的刚性凝胶，广泛用作吸附剂、干燥剂和催化剂的载体等。与凝胶的膨胀不同，硅胶在吸附蒸气或液体时，其体积基本不变。蒸气或液体被吸附在硅胶的孔隙中，并不将凝胶骨架撑大。一般细孔硅胶的吸附等温线呈 Langmuir 型，即类似单分子层吸附，且吸附等温线和解吸等温线基本吻合，无明显的滞后圈。而粗孔硅胶的吸附等温线与解吸等温线不相重合，形成吸附－解吸滞后圈。

弹性凝胶，如明胶、纤维素等，在水或水蒸气中都发生吸附。不同的吸附体系，其吸附等温线的形状不同，如洋菜吸附水蒸气先为单分子层吸附，然后转变为多分子层吸附，硫化橡胶在苯蒸气中的吸附则是从一开始即为多分子层吸附。弹性凝胶的吸附与解析通常会形成较窄的滞后圈。弹性凝胶的吸附能力一般比刚性凝胶弱得多。这是因为弹性凝胶干燥时高分子链收缩成紧密结构，而不是多孔结构。吸附时，收紧的分子链被推

开,极端的情况下甚至会断开分子链间的交联,形成溶液或溶胶,所以很难将弹性凝胶的吸附与膨胀截然分开。

4. 触变现象

许多凝胶都有明显的触变现象。在浓的 $Fe(OH)_3$ 溶胶中加入少量电解质后,溶胶的粘度明显增加并转变为凝胶。将此凝胶稍加摇动,体系的粘度又明显减小并转变为溶胶。停止摇动,静置后溶胶重又转变为凝胶。这种溶胶与凝胶的相互转变可以反复进行。此外,像 $Al(OH)_3$、V_2O_5 和白土等凝胶,油漆、泥浆及药膏等也都表现出触变性。

10.5　物质在凝胶中的扩散与化学反应

1. 物质在凝胶中的扩散

凝胶内部的三维网络结构形成连续相,充填在网络之中的物质可以在凝胶的网络之中扩散,凝胶网络相当于扩散介质。小分子物质在低浓度凝胶中的扩散与在液体介质中无甚区别,但在较浓的凝胶中,扩散速率减小。大分子物质在凝胶中的扩散速率较之在溶液中明显减小,在浓凝胶中尤其显著。物质在凝胶中扩散速率减慢的原因主要有两方面:一是由于凝胶网络的存在,物质的扩散路径变得曲折,所以延长了扩散时间;另一方面由于物质在网络间的扩散受到较大的阻力,特别是当穿过溶剂化层时,受到的阻力更大。由于物质在凝胶中的扩散较慢且又必须在网络中穿行,所以不会发生对流和扰动。

实验表明,扩散物质的分子越大,在凝胶中的扩散速率越慢,例如尺寸大于 20 nm 的溶胶颗粒在凝胶中几乎不能扩散。当分子大小不同的混合物溶液通过用凝胶颗粒填充的色谱柱时,尺寸越小的分子进入网络的机会越多,在其间停留的时间也越长。反之,尺寸较大的分子进入网络的机会较小、甚至不能进入网络之中,只能停留在凝胶颗粒之间的缝隙中。当以溶剂淋洗色谱柱时,被吸附在色谱柱上的物质将按分子的尺寸,从大到小的顺序依次被淋洗下来,从而达到分离的目的。这正是凝胶色谱(GPC)技术的基本原理。

许多半透膜,例如火棉胶膜(硝化纤维素膜)、醋酸纤维素膜等都是凝

胶或干凝胶。控制膜孔的尺寸,可以让小于膜孔的分子透过,大于膜孔的分子被阻挡,从而达到筛分的作用。这些半透膜目前已广泛应用于渗析、超过滤及反渗透等。

有些凝胶制成的膜带有电荷,如离子交换膜、蛋白质膜等,这种膜对于离子的扩散和透析有选择性。带正电荷的膜可以加速负离子的通过,而阻止正离子的透过;带负电荷的膜可以加速正离子的通过,而阻止负离子的透过。细胞膜的精细结构和特殊的作用是目前生命科学领域的重要研究课题。

2. 凝胶中的化学反应

在凝胶中的物质通过扩散可以发生化学反应。但是由于物质在凝胶中的扩散不会发生对流,所以通过化学反应生成的沉淀物会形成同心圆环或层状沉淀,如图 10-6 所示。由于这种现象是 1896 年由 Liesegang 首先发现的,所以这种环称为 Liesegang 环。

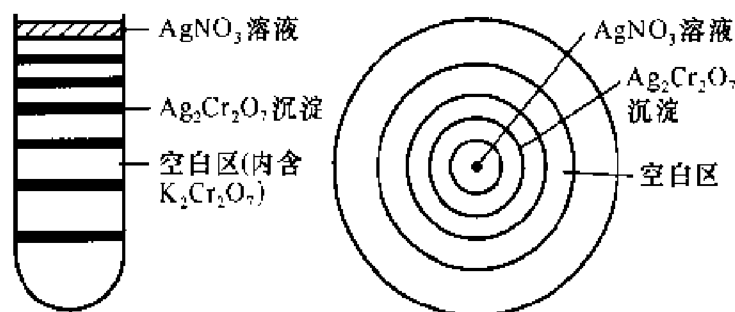


图 10-6 Liesegang 环

在培养皿中装有含 $K_2Cr_2O_7$ 的明胶溶液,胶凝后,在皿的中央滴一滴 $AgNO_3$ 溶液。静置数日后,即可观察到橙红色 $Ag_2Cr_2O_7$ 沉淀形成的 Liesegang 环。用类似的操作,也可得到 PbI_2、$CuCrO_4$ 和 $Mg(OH)_2$ 等的 Liesegang 环。

Ostwald 用过饱和理论解释 Liesegang 环的形成。当高浓度的 $AgNO_3$溶液由中心向四周扩散时,遇到 $K_2Cr_2O_7$ 发生化学反应并生成橙红色的 $Ag_2Cr_2O_7$ 沉淀环。第一环沉淀形成后,环外地带的 $K_2Cr_2O_7$ 浓度变得很低,成为空白区。在此区域内难以满足形成 $Ag_2Cr_2O_7$ 沉淀的过饱和条件,所以无沉淀生成。$AgNO_3$ 溶液越过空白区后,重又与 $K_2Cr_2O_7$ 反应并形成第二个沉淀环。依此类推,但各环的间距逐渐变大,沉淀环也

逐渐变宽和变得模糊。

Liesegang 环不仅出现在凝胶中，在具有毛细管和多孔型结构的物质中发生化学反应也会出现类似的沉淀，如玛瑙、树木的年轮和胆结石中都有这种周期性的结构形成。看来，物质在扩散过程中无对流和扰动是形成 Liesegang 环的必要条件。

参考文献

1. 侯万国，孙德军，张春光．应用胶体化学．北京：科学出版社，1998，125
2. 沈钟，王果庭．胶体与表面化学．北京：化学工业出版社，1997.111
3. 戴安邦，江龙．化学学报，1957，**23**：90
4. 戴安邦，陈荣三．南京大学学报（化学版）．1963（1）
5. 戴安邦等．化学学报．1963，**29**（6）：384
6. Hurd C B. Chem Rev. 1938，**22**：403；Poc. Roy. Soc.，1950，**A200**：162
7. Alexander A E，Gray V R. J. Phys. Colloid Chem. 1949，**53**：23
8. Ely J W，Tiner R L. USP. 3799267，1974－5－26
9. Whitfield M A，Dobbs J B. USP. 3285718，1966－11－15
10. 王光信，陈宗淇，魏建．物理化学学报．1994，**10**（1）：69
11. 王光信，孙中心，陈宗淇，陈立滇．油田化学．1990，**7**(4)：303
12. 王光信，陈宗淇，陈立滇．油田化学．1989，6(2)：115
13. Wang G－X，Chen Z－Q，Su P－S，Guo X－D. Chinese J. Chem，1991 (1)：1
14. Terech P. J. Colloid Interface Sci.，1985，**107**(1)：244
15. Su P. Symp. on Adv. in Oil Field Chem.，1988，5
16. Prud'homme R K，Uhl J T，Poinsatte J P，Halverson F. Soc.，Petro. Eng. J.，1983，804
17. Ferry J D. Viscoelastic Propertis of Polymers，third ed.，New York：John Wiley & Sons Inc.，1980：Chap. 1－3
18. Flory P J. J. Phys. Chem. 1942，**46**：32
19. Wang G－X，Wang Z－H，Chen Z－Q，Chen L－D. Chinese J. Chem.，1995，13 (2)：97

索　　引

（按汉语拼音及英文字母顺序排列）

E

F

G

H

J

K

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

W

X

Y

Z